ÜBER 1-ARYL-1-ALKYL-2-ALKOXY-DIAZENIUM-SALZE

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
HANSPETER HANSEN
aus Alt-Ruppersdorf

Würzburg 1967

ÜBER 1-ARYL-1-ALKYL-2-ALKOXY-DIAZENIUM-SALZE

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

HANSPETER HANSEN

aus Alt-Ruppersdorf

Würzburg 1967

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Eingereicht am: 10. 2. 1967

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Hünig

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 5. 1967

Promotion 9. Juni 1967

E. HANSEN UND H. KRAUSE
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

INHALTSÜBERSICHT

Seite

Theoretischer Teil

A) Einleitung und Problemstellung 1

B) Darstellung und Eigenschaften der Alkoxy-diazeniumsalze 3

C) Spektroskopische Eigenschaften der Alkoxy-diazeniumsalze

1. Infrarotspektren 6
2. UV-Spektren 11
3. UV-Spektren und Hammettbeziehung 12
4. Charge-Transfer-Komplexe der Alkoxy-diazeniumsalze mit Jodidionen 14
5. NMR-Spektren der Alkoxy-diazeniumsalze und der zugrunde liegenden Nitrosamine 18
6. Einfluß des p-Substituenten auf die chemische Verschiebung des N-Methyl- und O-Methyl-signals der Alkoxy-diazeniumsalze 23

D) Polarographie der Alkoxy-diazeniumsalze

1. Messung der Halbstufenpotentiale und Reversibilitätskriterien 25
2. Halbstufenpotentiale und Hammettgleichung 30

E) Berechnung der Alkoxy-diazeniumsalze und der entsprechenden Nitrosamine nach der einfachen HMO-Methode 31

F) Reaktionen der Alkoxy-diazeniumsalze

Übersicht 37

1. Nucleophiler Angriff am Zentrum 1 39
1a. Reaktion mit Carboxylatanionen 39
1b. Triazoliumsalze (Reaktion mit Formiat) 46

2. Reaktion mit Cyanationen 47
3. Reaktion mit aromatischen Aminen 48

Nucleophiler Angriff am Zentrum 2

1. Kupplung mit 1-Naphthol-2-carbonsäureanilid 50

Oxydative Kupplung der entsprechenden Hydrazine 51

Seite

2. Reaktion mit Azidionen 52

Nucleophiler Angriff am Zentrum 3

Reaktion mit Jodidionen 57

Zusammenfassung 58

Experimenteller Teil

Allgemeines 59

N-Phenyl-N-(ω -Bromäthyl)-nitrosamin 62

tert. -Butylanilin 62

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Alkoxy-diazeniumsalzen 63

1-Phenyl-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 63

1-(p-Tolyl)-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 63

1-(p-Anisyl)-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 63

1-(p-Chlorphenyl)-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 63

1-(p-Nitrophenyl)-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 63

1-(p-Fluorphenyl)-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 63

1-(o-Nitrophenyl)-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 63

1-Phenyl-1-isopropyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 64

1-(di-p-Tolyl)-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat 64

1-Phenyl-1-tert. -butyl-2-äthoxy-diazenium-tetrafluoroborat 65

1-tert. -Butyl-1-methyl-2-äthoxy-diazenium-tetrafluoroborat 65

1-Phenyl-3-oxy-diazolinium-perchlorat 66

	Seite
p-Anisyl-azo-benzoyl (Umsetzung von 7 mit Na-Benzoat)	66
1-(p-Anisyl)-2-benzoyl-hydrazin	67
Phenyl-azo-benzoyl	67
1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin	67
p-Anisyl-azo-p-nitrobenzoyl (Umsetzung von 7 mit Kalium-p-Nitrobenzoat)	68
p-Anisyl-azo-acetyl (Umsetzung von 7 mit Na-Acetat)	68
1-(p-Anisyl)-2-acetyl-hydrazin	68
Reaktion von 1-Phenyl-3-oxy-diazolinium-perchlorat mit Na-Benzoat, Nachweis des entstehenden Glycolaldehyds	68 69
Umsetzung von 1-Phenyl-1-isopropyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat mit Na-Benzoat, Nachweis des entstehenden Acetons	69
Umsetzungen mit Carboxylatanionen in wasserfreien Lösungsmitteln	70-71
tert. -Butyl-azo-benzoyl	71
Reduktion des tert. -Butyl-azo-benzoyls zum Hydrazid	72
tert. -Butyl-azo-p-chlorbenzoyl, 1-tert. -Butyl-2-(p-chlorbenzoyl)-hydrazin	72
Phenyl-azo-carbobenzoxy-glycyl, 1-Phenyl-2-carbobenzoxy-glycyl-hydrazin	73
Phenyl-azo-carbobenzoxy-DL-leucyl, 1-Phenyl-2-carbobenzoxy-DL-leucyl-hydrazin	73
Carbobenzoxy-glycylglycin-äthylester	74
Carbobenzoxy-DL-leucylglycin-äthylester	74
1.4-di-(p-Chlorphenyl)-s-triazolium-tetrafluoroborat	75
1-Phenyl-4-(p-tolyl)-s-triazolium-tetrafluoroborat	75
Markierungsversuch mit Na-Formiat ^{14}C	76
1-Phenyl-3-hydroxy-1.2.4-triazol	77
1-(p-Tolyl)-3-hydroxy-1.2.4-triazol	77

Seite

Einfluß der KOCN Konzentration auf die Ausbeute an Triazol 78

1-(p-Chlorphenyl)-3-hydroxy-1.2.4-triazol 78

1.4-Diphenyl-1.2.4-triazolium-tetrafluoroborat 79

1-Phenyl-4-(p-tolyl)-1.2.4-triazolium-tetrafluoroborat 79

Kupplungsreaktionen 80

1.4-Diphenyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2 82

1.4-Di-p-chlorphenyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2 82

1.4-Di-p-tolyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2 83

1.4-Dihydro-1.4-(di-p-tolyl)-tetrazin 83

1.4-Di-p-anisyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2 84

p-Nitro-trimethylanilinium-tetrafluoroborat 84

Reaktion der Diazenium-tetrafluoroborate mit Jodidionen 85

Quantitative Bestimmung des gebildeten Methyljodids 85

Reaktion von $\underline{\underline{11}}$ mit p-Nitranilin, Methylen-di-p-Nitranilin 86

Umsetzung von $\underline{\underline{8}}$ mit Kaliumrhodanid 86

1.4-Di-p-tolyl-1.4-bis-äthoxymethyl-tetrazen-2 87

Energetische Charakteristik der Alkoxy-diazeniumsalze und der entsprechenden Nitrosamine 88

Eigenwerte 89

π-Elektronendichten und Bindungsordnungen 90 - 91

Gesamt π-Elektronenenergien und $N \longrightarrow V_1$ Übergänge 92

Literaturverzeichnis 93

THEORETISCHER TEIL

ERLÄUTERUNGEN

Auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit wird durch hochgestellte Zahlen mit abschließender Klammer hingewiesen.

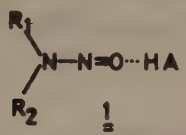
Zweifach unterstrichene Zahlen beziehen sich auf Strukturformeln.

Auf die Versuchsnummern im experimentellen Teil wird durch folgende Bezeichnung Bezug genommen: (Vers. 1)

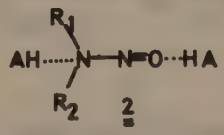
Die Literatur wurde bis 1962 berücksichtigt, soweit sie in Chemical Abstracts und im Chemischen Zentralblatt referiert ist. Neuere Arbeiten wurden unmittelbar aus Fachzeitschriften entnommen.

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Dialkylnitrosamine werden von starken Protonensäuren im wäßrigen Medium unter Salzbildung ausschließlich am Sauerstoff protoniert [1]. Im wasserfreien Medium entsteht sowohl ein 1:1-Addukt 1, als auch ein 1:2-Addukt 2, bei dem das die Alkylgruppen tragende Stickstoffatom ebenfalls protoniert wird [2].

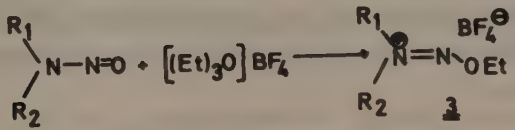


1



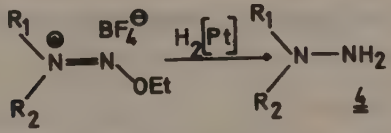
2

Mit Lewissäuren, wie PCl_5, BF_3 und $AlCl_3$ werden 1:1-Addukte erhalten [3), 4)], mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat [5] reagieren Nitrosamine unter Bildung der entsprechenden Äthoxy-diazenium-tetrafluoroborate 3, wie S. Hünig et al. fanden [6] (Gl. 1).



3

Gl. 1



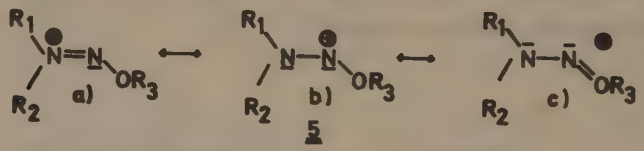
4

In der Literatur war bis jetzt nur die O-Alkylierung eines phenylogen Nitrosamins und zwar die des p-Nitrosodimethylanilins beschrieben [7].

Unabhängig wurden von A. Schmidpeter Methoxy-diazenium-methosulfate durch Alkylierung von Nitrosaminen mit Dimethylsulfat hergestellt [8].

Daß Nitrosamine ausschließlich am Sauerstoff alkyliert werden, konnte durch katalytische Hydrierung zum Dialkylhydrazin 4 [9] und durch NMR-Spektren nachgewiesen werden [3), 9)].

Gegenüber einer Alkylierung am Stickstoff ist die O-Alkylierung begünstigt, da so ein energieärmeres, mesomeriestabilisiertes Ion 5 entsteht.



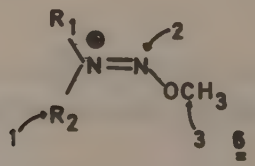
5

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe:

1) Alkoxy-diazenium-tetrafluoroborate 6, bei denen
   R_1 ein verschieden substituierter aromatischer Rest,
   R_2 ein Alkylrest oder substituierter Arylrest und
   R_3 ein Methylrest ist, herzustellen.

2) Experimentell erhaltene physikalische Daten, wie UV-Absorption, Kernresonanzspektren und polarographische Halbwellenpotentiale mit denen nach der einfachen HMO-Methode berechneten zu vergleichen.

3) Reaktionen mit Nucleophilen an den Zentren 1, 2 und 3 zu untersuchen.

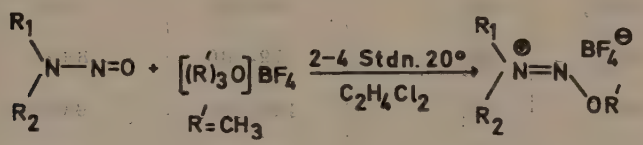


6

B. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER ALKOXY-DIAZENIUMSALZE

Die Alkylierung von Nitrosaminen mit Trimethyl[10]- oder Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat kann an relativ stark basischen, wie dem Dimethylnitrosamin[11], als auch an sehr schwach basischen, wie dem (o-Nitrophenyl)-N-methylnitrosamin durchgeführt werden.

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Alkoxy-diazeniumsalze wurden nach Gl. 2 auf folgendem Wege hergestellt:



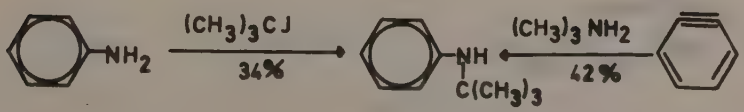
Gl. 2

Zu einer Suspension von Trimethyl-oxonium-tetrafluoroborat in wasserfreiem Äthylenchlorid gibt man die Lösung eines Nitrosamins.

Der während der meist exothermen Reaktion entstehende Dimethyläther erlaubt die Bestimmung der Reaktionsdauer mit Hilfe eines Blasenzählers.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur erhält man kristalline Substanzen, die durch Umfällen aus Aceton/Äther oder Acetonitril/Äther gereinigt werden können.

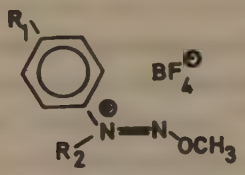
Die Darstellung des zur Synthese von 16 benötigten N-tert.-Butylanilins aus tert.-Butyljodid und Anilin[12] verläuft unbefriedigend, dagegen ließ sich die bekannte Addition von Aminen an Arine bequem zur Synthese ausnutzen[13] (Vers. Nr. 1).

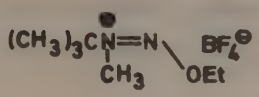
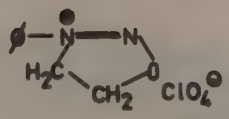


Gl. 3

TABELLE 1

1-Aryl-1-alkyl-2-alkoxy-diazenium-tetrafluoroborate, hergestellt aus den zugehörigen Nitrosaminen.



Nr.	R_1	R_2	Schmp. °C	Ausbeute+)	Vers.Nr.
7	OCH_3	CH_3	105-106	83 %	5
8	CH_3	CH_3	79- 80	89 %	4
9	Cl	CH_3	115-117	93 %	6
10	F	CH_3	98-100	85 %	8
11	H	CH_3	92- 94	97 %	3
12	p-NO_2	CH_3	93- 94	66 %	7
13	o-NO_2	CH_3	142-143	75 %	9
14	H	i-Prop.	81- 83	54 %	10
15	CH_3	$CH_3C_6H_4$	---	30 %++)	11
16	H	$-C(CH_3)_3$	83- 84	86 %	12
weitere Alkoxy-diazeniumsalze					
17			116-117	93 %	13
18			149-150	78 %	14

+) Weitgehend reine Rohprodukte

++) Öliges Rohprodukt

Die dargestellten Alkoxy-diazeniumsalze sind in aprotisch dipolaren Lösungsmitteln unzersetzt löslich. In hydroxylhaltigen Solventien, besonders in Wasser, zersetzen sie sich.

Substituenten R_1 (Vergl. 6) mit Elektronenacceptoreffekt (Tab. 1) wirken beschleunigend auf die Zersetzung.

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit sind die Substanzen über Monate stabil, an der Luft zersetzen sie sich innerhalb von 1-2 Wochen vollständig.

C. SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN DER ALKOXY-DIAZENIUMSALZE

1. Infrarotspektren

Zu IR-spektroskopischen Untersuchungen eignen sich Lösungen der Alkoxy-diazeniumsalze in Methylenchlorid oder Suspensionen in Nujol.

Die KBr-Preßtechnik ist nicht anwendbar, da Alkoxy-diazeniumsalze mit den Bromidionen des Kaliumbromids zum entsprechenden Nitrosamin, Methylbromid und Kaliumtetrafluoroborat reagieren.

Es findet also eine ähnliche Umsetzung statt, wie mit Jodidionen in Lösung (Vergl. S. 57).
Man erhält so das Spektrum des Nitrosamins, überlagert von dem des Tetrafluoroboratanions.

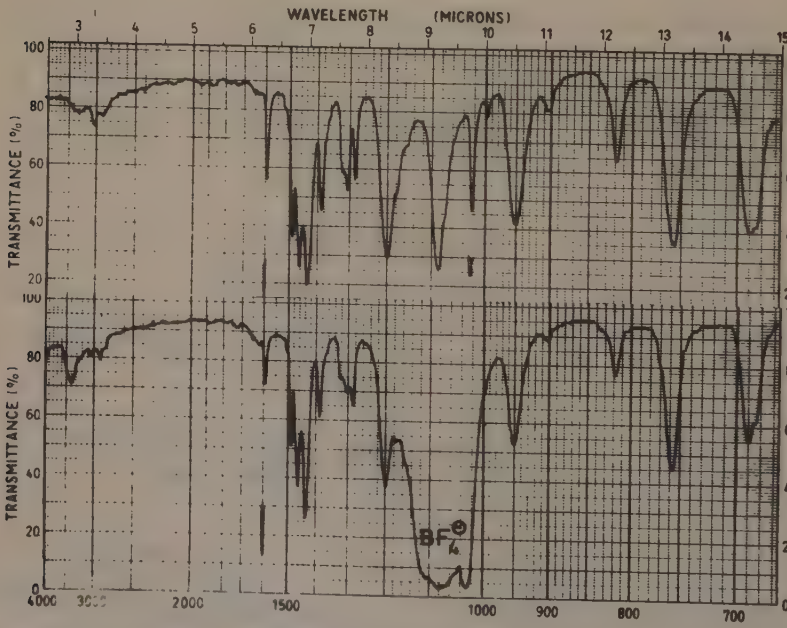
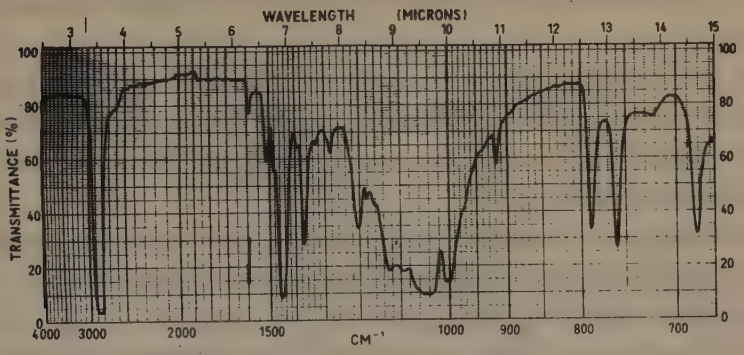


Abb. 1b

Abb. 1a

Abb. 1a) 1-Phenyl-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat in KBr aufgenommen,
b) Phenyl-N-methyl-nitrosamin als Film aufgenommen.

Abb. 2 1-Phenyl-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat in Nujol.



Für die den Alkoxy-diazenium-tetrafluoroboraten zugrunde liegenden Nitrosamine ist die Lage der NN, CN und NO Banden bereits bekannt.

R. Kübler und W. Lüttke [14] trafen die Zuordnung für das p-Nitrophenyl-N-methyl-nitrosamin und den p-Nitrophenyl-diazomethyläther durch Markierung mit ^{15}N.

R. Williams et al. [15] fanden entsprechende Werte für in 4-Stellung substituierte Nitrosamine aus der Bandenverschiebung in Abhängigkeit von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels.

TABELLE 2

Bandenzuordnung für p-X-Phenyl-N-methyl-nitrosamine und p-Nitrophenyl-diazomethyläther

Nitrosamine [14)15)]	N=O (cm^{-1})	C-N (cm^{-1})	N-N (cm^{-1})
X=NO_2, CH_3, H	1478-1448	1202-1177	932-955 symm. 815 asymm.
Diazoäther [14]	N-O (cm^{-1})	C-N (cm^{-1})	N=N (cm^{-1})
X=NO_2	995	1219	1508

Durch die O-Alkylierung eines Nitrosamins sollte die NO-Valenzschwingung langwellig verschoben werden, da im alkylierten Produkt die Bindungsordnung in Richtung auf eine Einfachbindung herabgesetzt wird.

Von der NN-Valenzschwingung erwartet man eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen, da hier der Doppelbindungscharakter durch eine Alkylierung zunimmt, wie aus den Reaktionen der Alkoxy-diazeniumsalze hervorgeht.

Betrachtet man Diazeniumsalze als am Stickstoff alkylierte Diazoäther, so wäre die NN-Valenzschwingung zwischen 1500 und 1600 cm^{-1}, die NO-Bande zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} zu erwarten.

Auch die Analogie zu den Oximen läßt die NO-Schwingung bei 1000-1200 cm^{-1} erwarten [16].

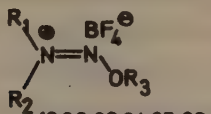
Bei rein aliphatischen Alkoxy-diazeniumsalzen beobachtet man das Auftreten einer intensiven Absorption zwischen 1500 und 1600 cm^{-1}, die in den Spektren der entsprechenden Nitrosamine nicht vorhanden ist, und die mit einiger Sicherheit der NN-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Gleichzeitig tritt bei 19 eine neue Bande bei 950 cm^{-1} auf, die der NO-Schwingung zugeordnet werden könnte.

Ob die NN-Schwingung des Nitrosamins nach der Alkylierung verschwunden ist, kann nicht beurteilt werden, da das Tetrafluoroboratanion das Gebiet zwischen 1100 und 1000 cm^{-1} verdeckt. Hier wird eine sichere Zuordnung erst durch Verwendung von Hexachloroantimonat als Anion und Markierung mit ^{15}N möglich sein +).

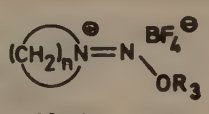
+) Entsprechende Versuche werden zur Zeit von W. Lüttke durchgeführt.

TABELLE 3

NN-Valenzschwingung der Alkoxy-diazeniumsalze:



19, 22, 23, 24, 25, 26



20, 21

Nr.	R_1	R_2	R_3	$\tilde{\nu}_{NN}(cm^{-1})$
19	CH_3	CH_3	C_2H_5	1575 s
20	$(CH_2)_4$		C_2H_5	1570 s
21	$(CH_2)_5$		C_2H_5	1562 s
22	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	C_2H_5	1540 s
23	C_6H_5	CH_3	CH_3	1515 m
24	p-Cl-C_6H_4	CH_3	CH_3	1510 sw
25	p-CH_3-C_6H_4	CH_3	CH_3	1515 sw
26	p-OCH_3-C_6H_4	CH_3	CH_3	--

s = stark, m = mittel, sw = schwach

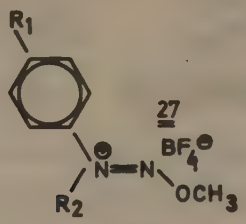
Bei den Aryl-alkyl-alkoxy-diazeniumsalzen 23, 24, 25 wird das Auftreten einer neuen Bande bei 1515 cm^{-1} beobachtet. Bei den Salzen 24 und 25 tritt zusätzlich noch eine neue intensive Bande bei 1600 cm^{-1} auf.

Bei der Substanz 26 entsteht keine neue Absorptionsbande, aber die Intensität der Doppelbande bei 1600 cm^{-1} wird stark erhöht.

Aus den Beobachtungen kann folgender Schluß gezogen werden:

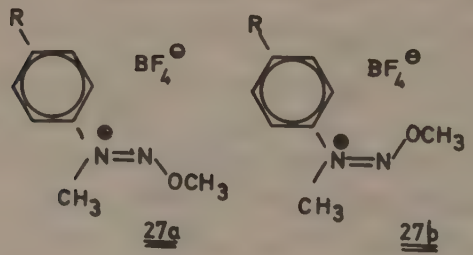
Der Doppelbindungscharakter zwischen den beiden Stickstoffatomen ist größer als der zwischen dem Sauerstoffatom und dem Stickstoffatom.

Es wird daher für Diazeniumsalze die Registrierfromel 27 verwendet.



Eine Aussage darüber, ob Alkoxy-diazeniumsalze in der cis- oder trans-Form, 27a bzw. 27b vorliegen, kann aus den IR-Spektren nicht gemacht werden.

(Vergl. jedoch NMR-Spektren S. 19)



2. UV-Spektren der Alkoxy-diazeniumsalze 7 - 12 und der entsprechenden Nitrosamine

Aryl-alkyl-alkoxy-diazeniumsalze 7 - 12 sind farblose kristalline Substanzen, bis auf das p-Anisyl-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat, das schwach gelb gefärbt ist.
Die entsprechenden Nitrosamine sind in reinem Zustand gelb bis orange gefärbt, ergeben jedoch farblose Lösungen. Hier macht das p-Nitrophenyl-N-methyl-nitrosamin eine Ausnahme. Es bildet schwach gelbe Lösungen. Die UV-Spektren beider Substanzklassen bestätigen diese Verhältnisse besonders deutlich.

TABELLE 4

Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Alkoxy-diazenium-salze und Nitrosamine, gemessen in Acetonitril.

	Nitrosamine				Alkoxy-diazeniums.	
R_1 +)	λ (nm)	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	λ (nm)	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	λ (nm)	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
OCH_3	273	8.9	470	1.8	360	9.0
CH_3	275	7.8	440	1.7	320	8.2
Cl	274	9.9	375	7.6	314	8.3
F	270	7.1	377	0.2	306	6.8
H	268	6.2	370	1.9	300	7.6
NO_2	314	10.4	-	-	287	11.6

+) R_1 ist der para-Substituent im Phenylrest

Die UV-Banden der bis jetzt nicht systematisch vermessenen Aryl-alkyl-nitrosamine lassen sich auf Grund der genau analysierten Spektren

der Dialkylnitrosamine deuten. Für diese Verbindungen wurde die Bande bei 220 nm (ε = 7000) einem $\pi \longrightarrow \pi^*$ Übergang, die bei 360 nm (ε = 100) auftretende Absorption einem $n \longrightarrow \pi^*$ Übergang zugeordnet [17), 18)].

Bei Aryl-alkyl-nitrosaminen handelt es sich offenbar um die entsprechenden Banden, die beide bathochrom verschoben sind.

Da die Bande bei 360 nm einem $n \longrightarrow \pi^*$ Übergang zukommt, ist zu erwarten, daß diese in den entsprechenden Alkoxy-diazeniumsalzen hypsochrom verschoben wird, da bei der Protonierung der Nitrosamine im wasserfreien Medium [2)] dieser Effekt beobachtet wird. In beiden Fällen entsteht ein System, das eine positive Ladung trägt. Dadurch sollte die zur Anregung eines nichtbindenden Elektrons benötigte Energie im Vergleich zu den entsprechenden Nitrosaminen anwachsen.

Tatsächlich zeigen Alkoxy-diazeniumsalze keine Absorption zwischen 600 und 300 nm, deren Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung der $n \longrightarrow \pi^*$ Bande liegt.

Die $\pi \longrightarrow \pi^*$ Anregung der Aryl-alkyl-nitrosamine erscheint in den entsprechenden Alkoxy-diazeniumsalzen nach 360-287 nm bathochrom verschoben.

Das Absorptionsmaximum der Nitrosamine wird durch Substituenten nur wenig beeinflußt; lediglich die Nitrogruppe wirkt stark bathochrom. Im Gegensatz dazu üben Substituenten in den Alkoxy-diazeniumsalzen eine viel stärkere Wirkung aus, wobei die p-Methoxygruppe das Maximum am stärksten bathochrom verschiebt.

3. UV-Spektren und Hammettbeziehung

Da die Lage der Absorptionsmaxima charakteristisch vom Substituenten abhängt, lag es nahe, zu untersuchen, ob eine Abhängigkeit zwischen den Hammettschen σ-Werten und den Absorptionsmaxima be-

steht, sofern sich die freie Energiebeziehung auf die spektroskopische Anregung anwenden läßt.

Wie C. N. R. Rao [19] bei Messungen an p-substituierten Benzolen fand, besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen $\Delta\lambda$ - und σ_M - Werten. Dabei bedeutet $\Delta\lambda$ die Differenz zwischen der längstwelligen Absorption eines Standards und der längstwelligen Absorption der in 4-Stellung substituierten Verbindung.

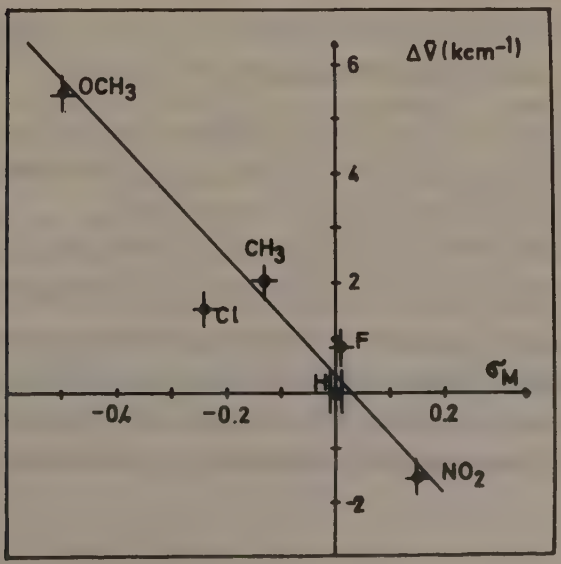
σ_M -Werte wurden von R. W. Taft [20] berechnet und stellen den mesomeren Anteil eines gemessenen σ -Wertes dar.

Eine solche Beziehung gilt angenähert auch für Diazeniumsalze, wie Abb. 3 zeigt. Für Fluor als p-Substituenten wurde nicht der σ_M - Wert - 0.44 eingesetzt, sondern der Wert +0.068, der auch den induktiven Effekt berücksichtigt, der beim Fluor einen erheblichen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums hat [21].

Um eine lineare Energiebeziehung zu erhalten, wurden an Stelle von $\Delta\lambda$ -Werten $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte berechnet.

Abb. 3

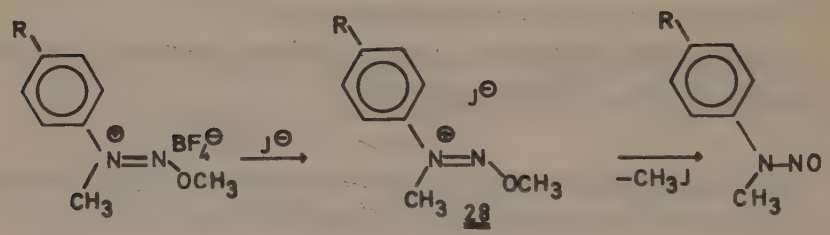
Absorptionsmaxima der Alkoxy-diazeniumsalze 7-12 in Abhängigkeit von den σ_M -Werten.



4. Charge-Transfer-Komplexe der Alkoxy-diazeniumsalze mit Jodidionen

Mit Natriumjodid in Aceton gelöst, setzen sich Aryl-alkyl-diazeniumsalze 7-12 fast augenblicklich zum entsprechenden Nitrosamin und Methyljodid um.
Das entstehende Methyljodid wurde quantitativ bestimmt (Vers. Nr. 57).

Direkt bei Zugabe der Natriumjodidlösung beobachtet man eine intensive Braunfärbung, die bei Raumtemperatur nach wenigen Sekunden wieder verschwindet. Diese langwellige Absorption wird durch einen Elektronen-Donator-Acceptor - abgekürzt - EDA-Komplex [22] 28 zwischen dem Alkoxy-diazeniumsalz und Jodidionen hervorgerufen.



Bei -46°C sind die EDA-Komplexe in Acetonitril genügend stabil, um eine Bestimmung des Absorptionsmaximums zu ermöglichen.

Die intermediär auftretende Braunfärbung kann nicht auf die Bildung von $J_3^{\ominus}$ Ionen zurückgeführt werden, da die langwellige Absorption nach Ablauf der Reaktion völlig verschwindet.
Das Auftreten instabiler EDA-Komplexe wurde auch bei anderen, sehr energiereichen, quartären Stickstoffverbindungen beobachtet [23].

Die Farbigkeit quartärer heterocyclischer Jodide wurde von Decker [24] und Hantzsch [25] beschrieben und von Kosower [26] an Pyridiniumjodiden als Absorption eines EDA-Komplexes gedeutet.
Zum Vermessen der EDA-Komplexe wäre es wesentlich günstiger ge-

wesen, ein weniger polares Lösungsmittel als das aus Löslichkeitsgründen nötige Acetonitril zu verwenden, das die Bildung von Kontaktionenpaaren begünstigt, da nur diese eine Ladungsüberführung möglich machen [27].

Um auswertbare Spektren zu erhalten, mußten daher relativ hohe Konzentrationen an Acceptor ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L) und Donator ($1,3 \cdot 10^{-1}$ Mol/L) eingesetzt werden, um die Bildung der gewünschten Ionen-Assoziate, bzw. Radikale zu erreichen.

Die Bestimmung des Absorptionsmaximums ist nicht sehr genau ($\pm$ 3 nm), da durch die beginnende Absorption der Alkoxy-diazeniumsalze teilweise Überlagerung der Banden eintritt. Da die Menge an Alkoxy-diazeniumsalz und Natriumjodidlösung für eine quantitative Bestimmung des Extinktionskoeffizienten nicht genau abgemessen werden konnte, die Extinktion außerdem eine Funktion der Zeit ist, läßt sich nur der ungefähre Wert $\varepsilon \approx 50$ angeben (drei Minuten nach dem Zusammengeben der Komponenten).

Von der Lichtabsorption im EDA-Komplex kann man sich folgendes vereinfachtes Bild machen:

Vom Donator, hier dem Jodidion, erfolgt ein Elektronenübergang in die erste unbesetzte MO-Bahn des Alkoxy-diazeniumsalzes [28), 29), 27)] unter Bildung des Acceptorradikals und eines Jodradikals.

Da für alle Acceptoren derselbe Donator verwendet wurde, kann dessen HOMO-Bahn (highest occupied molecular orbital) als "Null-Niveau" gesetzt werden und Änderungen in der LFMO-Bahn (lowest free molecular orbital) des Acceptors - Änderung der Elektronenaffinität - in bezug auf dieses "Null-Niveau" vermessen werden [30].

So war eine experimentelle Überprüfung der angestellten Berechnungen möglich. Die Berechnungen (vergl. S. 33) nach der einfachen HMO-Methode zeigen, daß die HOMO-Energien durch den Substituenten in p-Stellung stark beeinflußt werden und zwar in der Art, daß elektronenanziehende Substituenten die HOMO-Bahn zu negativeren

ß-Werten hin verschieben. Die Energie der LFMO-Bahn wird weit weniger beeinflußt (vergl. Abb. 6). Man erwartet also für alle Alkoxy-diazeniumsalze annähernd konstante CT-Energien.

Abb. 4

Schema des Elektronenüberganges im EDA-Komplex Alkoxy-diazeniumsalz $/J^-$. Als Acceptoren dienten die Salze 7, 8, 9, 11 und 12.

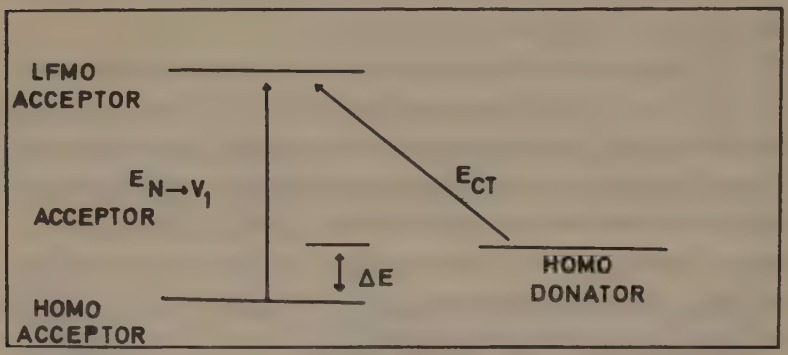


TABELLE 5

CT-Energien und $N \longrightarrow V_1$ Übergänge der Alkoxy-diazeniumsalze 7, 8, 9, 11, 12 mit Jodidionen als Donator. Die Spektren sind in Acetonitril/Aceton bei -46°C aufgenommen. Die Genauigkeit beträgt bestenfalls ± 3 nm.

R[+)]	$\tilde{\nu}_{CT}$ (kcm^{-1})	λ (nm) ± 3	$\tilde{\nu}_{N\rightarrow V_1}$ (kcm^{-1})	$(\tilde{\nu}_{N\rightarrow V_1})-\tilde{\nu}_{CT}$
OCH_3	23.8	420	27.8	4.0
CH_3	23.6	424	31.3	7.7
Cl	23.3	429	31.8	8.5
H	23.3	429	33.4	10.1
NO_2	20.6	485	34.9	14.3

+) R ist der para-Substituent im Phenylkern.

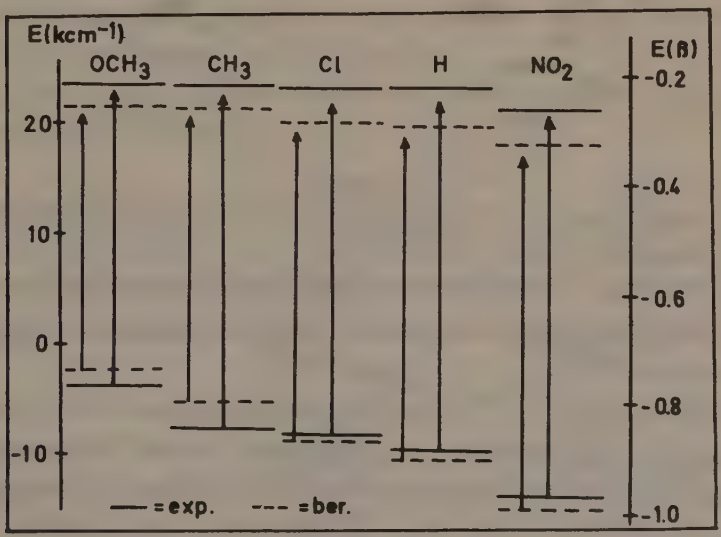
Schematisch erhält man mit den in Tab. 5 angegebenen Werten folgendes Bild von der Änderung der LFMO- und HOMO-Bahn der Diazeniumsalze in Abhängigkeit vom p-Substituenten, wobei sich die Energie der HOMO-Bahn nach Gl. 4 ergibt.

$$(E_{N \longrightarrow V_1}) - E_{CT} = E_{HOMO} \qquad \text{Gl. 4}$$

Da die einfache HMO-Methode nicht zur Absolutberechnung von Energien verwendet werden kann, ist die Ordinate in Abb. 6 für ß-Werte frei wählbar, d. h. man kann nur den Gang der berechneten und experimentell erhaltenen Werte vergleichen.

Abb. 6

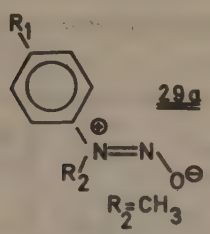
Berechnete und experimentell ermittelte Abhängigkeit der LFMO- und HOMO-Energieniveaus der Alkoxy-diazeniumsalze vom p-Substituenten.

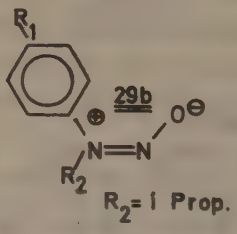


Die experimentell erhaltenen Energiewerte sind durch ausgezogene Linien-, die berechneten durch gestrichelte gekennzeichnet.

5. NMR-Spektren der Alkoxy-diazeniumsalze und der entsprechenden Nitrosamine

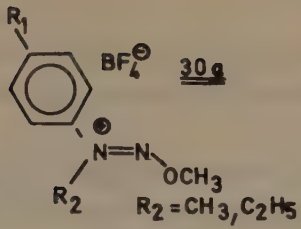
Aryl-alkyl-diazenium-tetrafluoroborate zeigen wie die entsprechenden Nitrosamine nur ein N-Methylsignal. Für die Nitrosamine wurde diese Tatsache von Looney et al.[31] durch eine rasche Rotation der NO-Gruppe um die NN-Bindung gedeutet.
Die nötige Aktivierungsenergie wurde zu 6 kcal/Mol abgeschätzt.
Dagegen schließen Taller et al.[32] aus dem Auftreten nur eines Signals auf das Vorliegen nur eines geometrischen Isomeren, das nach 29a formuliert wird (R_2=CH_3), da bei Überführung auf R_2 = Isopropyl ein neues Isomeres auftritt, dem wegen der Größe des Isopropylrestes trans-Struktur zukommen muß (29b).

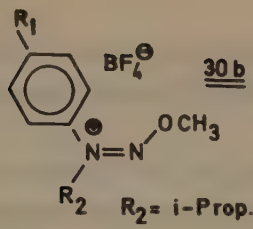




Gleichzeitig sinkt die UV-Absorption von 275 nm (R_2=CH_3) auf 250 nm (R_2=Isopropyl).
Der Phenylkern wird durch den großen Substituenten aus der Ebene der N-Nitrosogruppe herausgedreht, so daß ein Verlust an Resonanzenergie eintritt.
A. Mannschreck et al.[33] gelang in einem günstigen Fall die Trennung zweier konformationsisomerer Nitrosamine. Die zur Umlagerung benötigte Aktivierungsenergie wurde bei 36°C zu 24 kcal/Mol bestimmt.

Auch die Alkoxy-diazeniumsalze der allgemeinen Form 30a liegen als cis-Isomere vor, wenn R_2 ein Methyl oder Äthylrest ist.





Ist R_2 ein Isopropylrest, so liegt ein Gemisch der Konformationsisomeren vor, ist R_2 ein tert.-Butylrest, so wird nur das trans-Isomere beobachtet.

Die Aussage stützt sich auf folgende Daten:

Diazeniumsalze 30a zeigen ein Resonanzsignal zwischen 5.09 und 4.94 τ für die O-Methylgruppe (Vergl. Tab. 8) wobei $R_2 = CH_3$ ist.

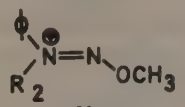
Variiert man den Rest R_2, so verschiebt sich das Resonanzsignal sprunghaft um 0.25 τ zu höherem Feld, wenn R_2 von Methyl auf i-Propyl wächst (Vergl. Tab. 6, 30b).

Diese Tatsache schließt aus, daß die Verschiebung des Resonanzsignals durch die Änderung des induktiven Effektes, der von der N-Alkylgruppe ausgeht, hervorgerufen wird.

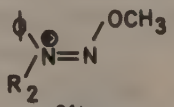
Für diesen Fall hätte man eine gleichförmige Verschiebung des Resonanzsignals erwartet.

TABELLE 6

H_1-Resonanzsignale (τ) der O-Methylgruppe in Abhängigkeit von der Größe des Restes R_2. Es wurden Salze der Formel 31a und 31b in Acetonitril mit TMS als innerem Standard vermessen.



31a



31b

R_2	(O-CH_3 cis)	(O-CH_3 trans)
CH_3	5.03	--
C_2H_5	5.00	--
C_3H_7	5.05	5.24
C_4H_9	--	5.25

Das Gemisch der Isomeren mit R_2=C_3H_7 besteht zu 24 % aus der cis- und zu 76 % aus der trans-Form.

Die Zuordnung erscheint plausibel, da für den Fall R_2=C_4H_9 die trans-Form sicherlich sterisch günstiger ist, als die cis-Anordnung.

Eine Unterscheidung der N-Methylsignale von den O-Methylsignalen war mit 1-Phenyl-1-methyl-2-äthoxy-diazenium-tetrafluoroborat möglich.
Der Ersatz einer O-Methylgruppe durch die O-Äthylgruppe beeinflußt die Lage des N-Methylsignals kaum, aber an Stelle des O-Methyl-Singuletts tritt ein Quadruplett bei 4,70 τ auf. Die Methylprotonen der C_2H_5-Gruppe liefern ein Triplett bei 8.39 τ.
Damit ist eine sichere Zuordnung der einzelnen Signale gegeben.

Abb. 7

1-Phenyl-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat.

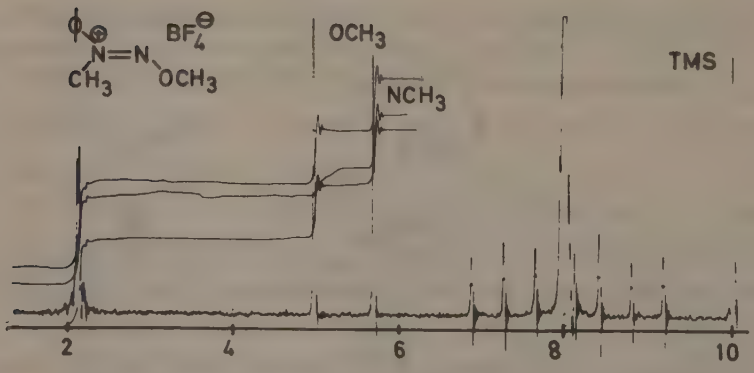
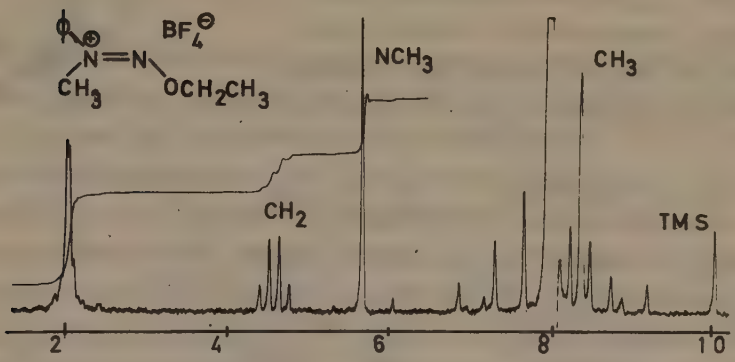


Abb. 8

1-Phenyl-1-methyl-2-äthoxy-diazenium-tetrafluoroborat.

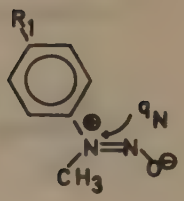


Der Vergleich der Nitrosamine und Alkoxy-diazeniumsalze zeigt, daß bei den letzteren die Elektronendichte am Stickstoff durch die Alkylierung herabgesetzt ist, die Resonanzfrequenzen sind um durchschnittlich 50 Hz zu kleinerem Feld hin verschoben. Das entspricht ungefähr einer Ladungsänderung von $\bar{+}$ 0 auf +1 [34].
Eine Verschiebung in derselben Größenordnung ist nach der Alkylierung von Heterocyclen beobachtet worden.
Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom p-Substituenten der Nitrosamine und der Methoxy-diazeniumsalze ist sehr gering.

Setzt man voraus, daß bei Abwesenheit sterischer Effekte die chemische Verschiebung der H_1-NMR-Signale in erster Näherung von der π-Elektronendichte am betrachteten Atom abhängt [35),36)], sollten HMO-Berechnungen für alle Alkoxydiazeniumsalze und Nitrosamine einen minimalen Einfluß des p-Substituenten auf die π-Elektronendichte am N_1- und am O-Atom anzeigen. Tatsächlich ergeben die Berechnungen (vergl. S. 90), daß die π-Elektronendichte am N_1-Atom sowie am O-Atom fast unabhängig vom p-Substituenten ist (vergl. Tab. 7 und 8).

TABELLE 7

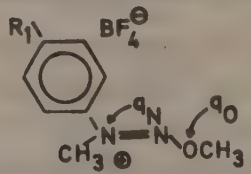
NMR-Spektren der den Alkoxy-diazeniumsalzen 7-12 zugrunde liegenden Nitrosamine, aufgenommen in Acetonitril mit TMS als innerem Standard und berechnete π-Elektronendichte q_N am N_1-Atom.



R_1	Hz ($N-CH_3$)	τ	q_N
OCH_3	202.8	6.62	1.698
CH_3	203.3	6.61	1.700
Cl	203.0	6.62	1.698
H	205.0	6.58	1.698
F	(205.2)	6.58	1.699
NO_2	205.7	6.57	1.653

TABELLE 8

H_1-NMR-Spektren der Alkoxy-diazeniumsalze 7-12, aufgenommen in Acetonitril mit TMS als innerem Standard. Die π-Elektronendichte am Stickstoffatom ist mit q_N, die am Sauerstoffatom mit q_O bezeichnet.



R_1	Hz(N^+-CH_3)	τ	q_N	Hz($O-CH_3$)	τ	q_O
OCH_3	252.2	5.80	1.493	294.4	5.09	1.690
CH_3	253.4	5.78	1.485	296.4	5.06	1.679
Cl	253.6	5.77	1.488	298.9	5.02	1.635
H	254.4	5.76	1.488	298.4	5.03	1.624
F	(256.8)	5.72	1.487	(298.8)	5.02	1.644
p-NO_2	257.4	5.71	1.497	303.5	4.94	1.581

6. Einfluß des p-Substituenten auf die chemische Verschiebung des N-Methyl- und O-Methylsignals der Alkoxy-diazeniumsalze 7-12

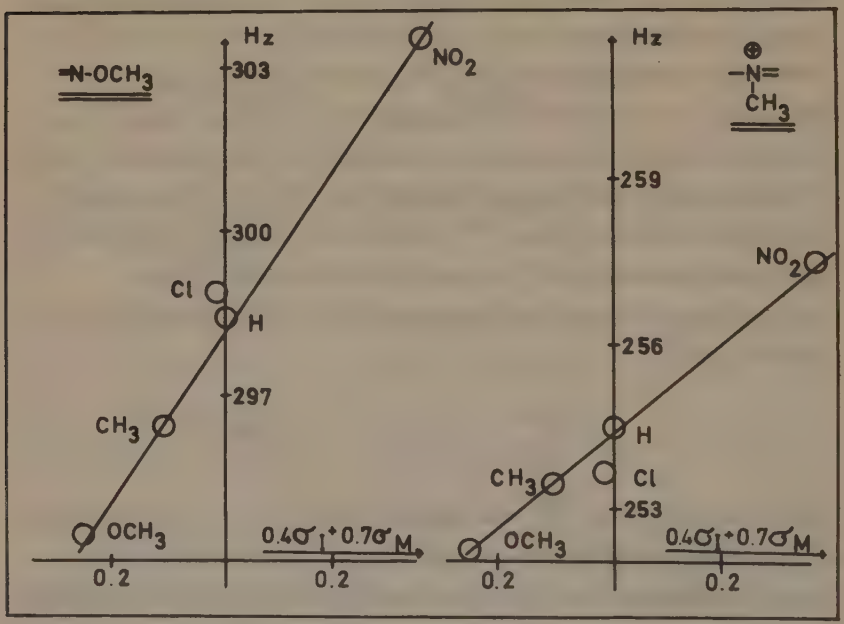
Obwohl der Einfluß des p-Substituenten auf die chemische Verschiebung des O-CH_3- und N-CH_3-Signals der Alkoxy-diazeniumsalze gering ist, werden beide stetig mit zunehmendem Elektronenacceptoreffekt des Substituenten zu kleinerem Feld hin verschoben.
Nach einer von R. W. Taft [36a] angegebenen Beziehung besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der chemischen Verschiebung von p-Phenylprotonen und den Konstanten σ_I und σ_M des Substituenten.
H. Güsten und M. Salzwedel [36b] dehnten den Anwendungsbereich der Taft'schen Beziehung auf p-substituierte trans-Stilbene aus.
Hierbei gehen induktive und mesomere Effekte mit verschiedenem Gewicht ein:

$$\tau_H = 0.40\ \sigma_I + 0.70\ \sigma_M$$

Dabei berücksichtigt σ_I den induktiven Effekt, σ_M den mesomeren Effekt eines Substituenten.
Auch für Alkoxy-diazeniumsalze des Typs 7-12 besteht eine lineare Abhängigkeit für die chemische Verschiebung der N-CH_3- und O-CH_3-Gruppe nach der von R. W. Taft angegebenen Gleichung.
Dabei sollte die Steigung der resultierenden Geraden anzeigen, wie stark die Elektronendichte an einem bestimmten Atom durch Substituenten beeinflußt wird.
Aus Abb. 9 entnimmt man, daß die Elektronendichte am Sauerstoffatom und damit die Lage des O-Methylsignals stärker vom p-Substituenten beeinflußt wird ρ_{Ho} = 16 Hz als die des N-Methylsignals ρ_{H_N} = 8 Hz.

Abb. 9

Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung der N-CH_3- und O-CH_3-Signale und der Gleichung $\tau_H = 0.4\,\sigma_I + 0.7\,\sigma_M$



D. POLAROGRAPHISCHE REDUKTION DER ALKOXY-DIAZENIUMSALZE

Die Polarographie stellt eine geeignete Methode dar, Redoxsysteme zu messen, auch wenn eine Komponente des Systems nicht in Substanz faßbar ist.
Das Potential eines reversiblen Redoxsystems wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben.

$$E = E_o + \frac{R\,T}{n\,F} \ln \frac{Ox}{Red} \qquad \text{Gl. 5}$$

Die genaue Ableitung ergibt, da die Stromstärke von der Konzentration an reduzierbarer und oxydierbarer Substanz abhängt, unter Voraussetzung, daß beide Substanzen den gleichen Diffusionskoeffizienten haben [37]:

$$E = E_o + \frac{R\,T}{n\,F} \ln \frac{I_{dc} - I}{I - I_{da}} \qquad \text{Gl. 6}$$

Die Gleichung vereinfacht sich für eine kathodische Welle weiter, da I_{da} Null ist.
Man erhält so:

$$E = E_o + \frac{R\,T}{n\,F} \ln \frac{I_{dc} - I}{I} \qquad \text{Gl. 7}$$

E_o = Normalpotential
I_{da} = Anodischer Diffusionsstrom, I_{dc} = kathodischer Diffusionsstrom. I = Stromstärke, R = Gaskonstante, F = Faradaykonstante, n = Zahl der Elektronen

Die Erfüllung der Gleichung 7 ist ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für die Reversibilität eines Redoxvorganges.

Trägt man das Potential der Indikatorelektrode gegen den Quotienten $\log I_{dc}\text{-}I/I\text{-}I_{da}$ auf, so muß eine Gerade mit der Steigung 59 mV pro logarithmische Einheit bei 25°C resultieren (2.303 · RT/nF), falls ein Einelektronenübergang stattfindet [37].
Ein weiteres Kriterium für Reversibilität ist das Auftreten eines ausgeprägten Maximums im Wechselstrompolarogramm beim Halbwellenpotential.
Sind beide Bedingungen erfüllt, so kann mit großer Sicherheit auf die Reversibilität eines Redoxvorganges geschlossen werden [37].

Wie die Messungen ergaben, lassen sich Alkoxy-diazeniumsalze des Typs 7-13 in wasserfreiem Acetonitril unter Verwendung von Tetramethylammonium-perchlorat als Leitsalz polarographieren. (Vergl. S. 28)
Wie Abb. 10 und 11 zeigen, handelt es sich dabei um einen reversiblen Vorgang, bei dem ein Elektron übertragen wird.

Abb. 10

Diagramme $\log I_{dc}\text{-}I/I$ gegen die Redoxpotentiale E der Verbindungen 10 . 11 . 8 . 7. (Versuchsbedingungen vergl. Tab. 9)

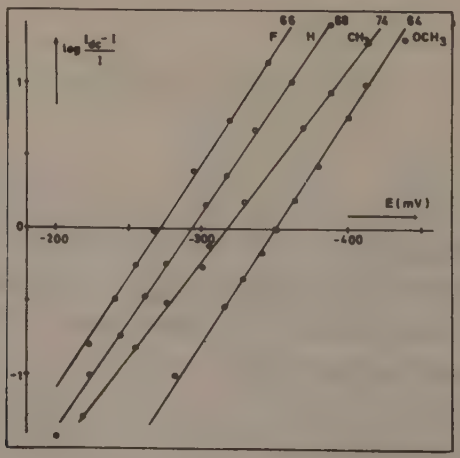
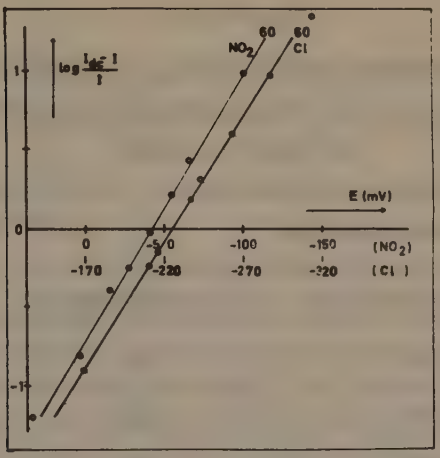
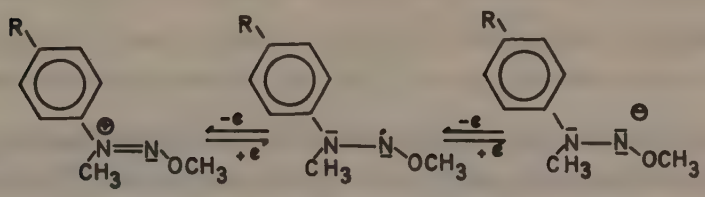


Abb. 11

Diagramme log I_{dc}-I/I gegen die Redoxpotentiale E der Verbindungen 12 und 9. (Versuchsbedingungen vergl. Tab. 9)



Es ist also anzunehmen, daß folgender Elektrodenvorgang stattfindet:



Die noch zu erwartende zweite Stufe kann in Acetonitril nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, da das Lösungsmittel selber bei -800 mV eine Stufe liefert.

Die Halbstufenpotentiale der Alkoxy-diazeniumsalze hängen in charak-

teristischer Weise vom Substituenten in p-Stellung ab, wobei elektronenanziehende Gruppen die Reduktion erwartungsgemäß erleichtern.

TABELLE 9

Halbstufenpotentiale der Diazeniumsalze 7-13 in wasserfreiem Acetonitril gemessen. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode.

Konzentration an Depolarisator: $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/L

Leitsalzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L

R	E (mV) Gleichstrom	E (mV) Wechselstr.	Stufenhöhe
OCH_3	-350	-396	8.4 cm
CH_3	-318	-352	8.0 "
H	-292	-308	8.4 "
F	-272	-300	7.9 "
Cl	-224	-236	8.2 "
p-NO_2	-41	-47	6.8 "
o-NO_2	-131	-147	9.2 "

Die in Tab. 9 aufgeführten Werte sind Mittelwerte (für Gleichstrom), die sich aus dem Schnittpunkt der jeweils ermittelten Geraden mit der E-Achse in Abb. 10 und 11 ergeben.

Eine Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von der Konzentration an Depolarisator besteht nicht. Bei Variation der Alkoxy-diazeniumsalzkonzentration zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/L liegt die Streuung der Halbstufenpotentiale innerhalb der Meßgenauigkeit, wie Tabelle 10 zeigt.

TABELLE 10

Konstanz der Halbstufenpotentiale bei Variation der Depolarisatorkonzentration, gemessen an dem Alkoxy-diazeniumsalz $\underline{\underline{11}}$.

Konzentration :	$1 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	(Mol/L)
Potential :	-296	-292	-292	(mV)

Die Werte zeigen, daß eine Ionenpaarbildung, mit der im nichtwäßrigen Medium gerechnet werden muß, nicht im störenden Maß auftritt. Die Konstanz der Halbstufenpotentiale ist ebenfalls mit der Reversibilität in Einklang zu bringen. Die Änderung des Halbstufenpotentials mit der Konzentration an Depolarisator wird außerdem als Begleiterscheinung eines irreversibel verlaufenden Prozesses angesehen [38].

Der Gang der Halbstufenpotentiale bestätigt, wie zu erwarten war, daß mit zunehmender mesomerer Acceptorwirkung des p-Substituenten die Elektronenaffinität des Alkoxydiazeniumsalzes ansteigt.

Ein analoges Verhalten wurde beim Vermessen der EDA-Komplexe beobachtet (Vergl. Tab. 5).

Der Vergleich der Stufenhöhen zeigt, daß bei allen Verbindungen derselbe Elektrodenvorgang stattfindet und daß bei der p-Nitroverbindung die Nitrogruppe nicht reduziert wird.

Dieser Schluß wird durch die Tatsache gestützt, daß p-Nitro-trimethylanilinium-tetrafluoroborat unter den oben angegebenen Bedingungen zwischen + 0.5 und - 0.5 Volt nicht reduziert wird. Es wird keine polarographische Stufe erhalten.

HALBSTUFENPOTENTIALE UND HAMMETTGLEICHUNG

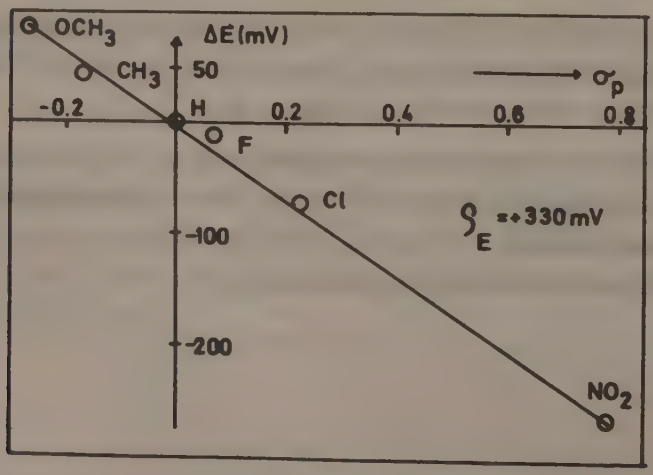
Die Hammettsche Beziehung läßt sich für eine Korrelation von Halbstufenpotentialen und σ-Werten verwenden [39].
Sie erscheint dann in der Form:

$$\Delta E = \rho_E \cdot \sigma \qquad \text{Gl. 8}$$

Wobei ρ_E die Reaktionskonstante ist, die die Empfindlichkeit einer Substanzklasse gegen Substituenteneinflüsse bei der polarographischen Reduktion oder Oxydation zum Ausdruck bringt.
Für eine Reihe strukturell verwandter Verbindungen, die alle dasselbe Reaktionszentrum haben (für die Elektrodenreaktion), ist also beim Auftragen der Halbstufenpotentiale gegen die Hammettschen σ-Werte eine Gerade zu erwarten.
Diese Bedingung ist für Alkoxy-diazeniumsalze gut erfüllt, wie Abb. 12 zeigt.

Abb. 12

Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale der Alkoxy-diazeniumsalze $\underline{7}$-$\underline{12}$ von den Hammettschen σ-Werten für p-Substituenten.



Ein positiver ρ_E-Wert bedeutet, daß die Reaktion, hier die Übertragung eines Elektrons, durch Verringerung der Elektronendichte am Reaktionsort erleichtert wird.

E. BERECHNUNG DER ALKOXY-DIAZENIUMSALZE UND DER ENTSPRECHENDEN NITROSAMINE NACH DER EINFACHEN HÜCKELSCHEN MO-METHODE

Die Anwendungsmöglichkeit der HMO-Methode wird bei den Alkoxydiazeniumsalzen und Nitrosaminen durch die Häufung von Heteroatomen eingeschränkt. Da für die Heteroatome eine Reihe empirischer Parameter verwendet werden müssen, ist von den Ergebnissen der Berechnungen bestenfalls eine halbquantitative Aussage zu erwarten. Die erhaltenen Daten eignen sich nur zum Vergleich der betrachteten Verbindungen untereinander.
Aus den angegebenen Gründen wurden die Parameter nicht variiert, sondern aus der Literatur übernommen [40].
Als Coulombintegrale α_x und Resonanzintegrale β_{xx} für Heteroatome werden vom Kohlenstoffatom abweichende Werte nach folgenden Beziehungen verwendet:

$$\alpha_x = \alpha_o + h_x\beta; \quad \beta_{xx} = k_{xx}\beta_o$$

Die Größen α_o und β_o beziehen sich auf das als Standard verwendete Kohlenstoffatom im Benzol.

TABELLE 11

Verwendete Heteroatomparameter

h_x		k_{xx}	
Cl	: 2.0	C-Cl	: 0.4
N^+	: 2.0	$C-N^+$	: 1.0
N	: 1.5	$N-N^+$	: 1.0 [x)]
O	: 1.5	N-O	: 0.8
F	: 3.0	C-F	: 0.7
C	: -0.5	C-Me	: 0.0 [xx)]
Nitrogruppe [40a)] des Alkoxy-diazeniumsalzes 12			
O	: 1.5	O-N	: 1.6
N	: 1.8	C-N	: 1.1
C [xxx)]	: 0.25		

x) Dieser Wert wurde von Prof. Dr. Zahradnik angegeben

xx) Nur induktiver Effekt der Methylgruppe berücksichtigt

xxx) Das die Nitrogruppe tragende Kohlenstoffatom des Benzolkerns.

Die Berechnungen zeigen, daß die Energieniveaus der Alkoxy-diazeniumsalze für den $\pi \longrightarrow \pi^*$ Übergang mit zunehmendem Acceptoreffekt des p-Substituenten zu negativeren ß-Werten verschoben werden, wobei die Energiewerte für die HOMO-Bahn schneller sinken als die der LFMO-Bahn.

Die Berechnung bestätigt also die aus den UV-Spektren und Polarogrammen erhaltenen Daten (Vergl. S. 16 und S. 28).

TABELLE 12

Energien der HOMO- und LFMO-Bahnen der Alkoxy-diazeniumsalze $\underline{\underline{7}}$-$\underline{\underline{12}}$ in ß-Einheiten.

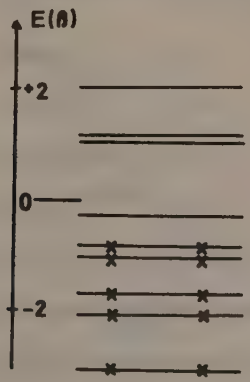
R ist der p-Substituent im Phenylkern

Nr.	R	HOMO	LFMO
$\underline{\underline{7}}$	OCH_3	-0.7298	-0.2557
$\underline{\underline{8}}$	CH_3	-0.7909	-0.2568
$\underline{\underline{9}}$	Cl	-0.8676	-0.2853
$\underline{\underline{10}}$	F	-0.8484	-0.2796
$\underline{\underline{11}}$	H	-0.8998	-0.2912
$\underline{\underline{12}}$	p-NO_2	-0.9874	-0.3260

Betrachtet man das vollständige Energieschema eines Alkoxy-diazeniumsalzes z.B. $\underline{\underline{11}}$, so sieht man, daß insgesamt sechs bindende MO-Bahnen vorliegen, wovon fünf besetzt sind.

Abb. 13

Vollständiges Termschema des Alkoxy-diazeniumsalzes $\underline{\underline{11}}$



Das Vorliegen eines unbesetzten bindenden Orbitals läßt auch verstehen, daß Alkoxy-diazeniumsalze leicht reduziert werden, da mit dem Einbau von Elektronen in die unbesetzte bindende Bahn ein Energiegewinn verbunden ist. Das nach der einfachen HMO-Methode berechnete Termschema (Vergl. Abb. 13) erlaubt jedoch prinzipiell keine Aussage darüber, warum bei Alkoxy-diazeniumsalzen ein Einelektronenübergang stattfindet.
Die Tatsache, daß das zweite Elektron so viel schwerer aufgenommen wird, kommt ebenfalls nicht zum Ausdruck.
Der $N \longrightarrow V_1$ Übergang erfolgt zwischen einem besetzten bindenden und einem unbesetzten bindenden Orbital.

Daß Alkoxy-diazeniumsalze $\underline{7}$-$\underline{\underline{12}}$ trotz der vielen Heteroatome nach der einfachen HMO-Methode zu Vergleichszwecken in einer homologen Reihe berechnet werden können, ergibt sich aus der guten Korrelation von $\tilde{\nu}_{exp.}$ und $\tilde{\nu}_{ber.}$, sowie aus der Übereinstimmung berechneter LFMO-Energien und experimentell erhaltener Halbstufenpotentiale, wie die Abbildungen 14 und 15 und Tabelle 13 zeigen.

Abb. 14

Korrelation der berechneten und experimentell erhaltenen Absorptionsmaxima der Alkoxy-diazeniumsalze $\underline{7}$-$\underline{\underline{12}}$

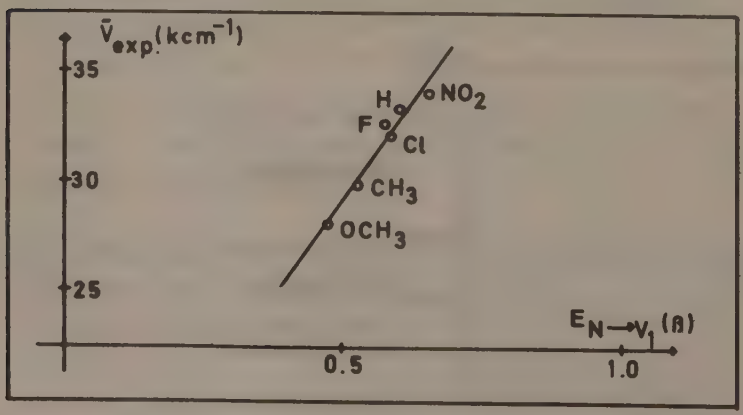


Abb. 15

Korrelation der berechneten und experimentell erhaltenen Absorptionsmaxima der den Alkoxy-diazeniumsalzen entsprechenden Nitrosamine.

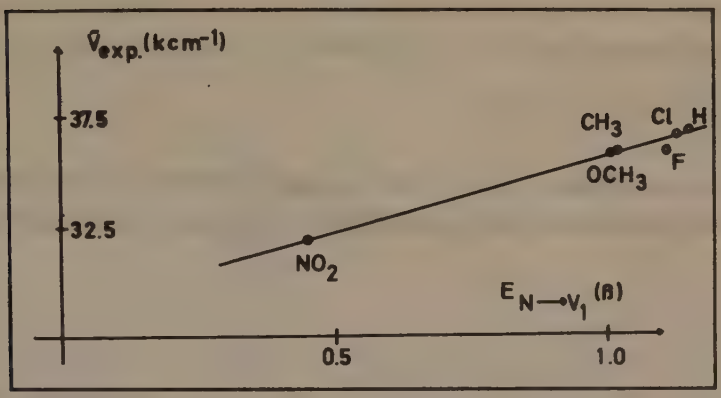


TABELLE 13

Beziehung zwischen den Halbstufenpotentialen der Alkoxy-diazeniumsalze 7-12 und den berechneten LFMO-Energien [41), 30)].

Nr.	R	E_{k-1} (ß)	$E_{1/2\ ber.}$ (mV)	$E_{1/2\ exp.}$ (mV)
7	OCH_3	-0.2557	-360	-352
8	CH_3	-0,2568	-355	-321
10	F	-0.2796	-262	-269
9	Cl	-0.2853	-237	-224
11	H	-0.2912	-211	-290
12	p-NO_2	-0.3260	-63	-41

Die Berechnung wurde nach der Gleichung:

$$-E_{1/2} = a + bE_{k-1} \qquad \text{Gl. 9}$$

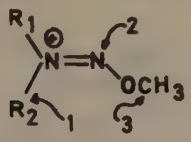
durchgeführt.

a = 1445, b = 4237

Die Konstanten a und b wurden graphisch ermittelt, so daß bei dieser Korrelation keine allzu große Übereinstimmung zu erwarten war.

F. REAKTIONEN DER ALKOXY-DIAZENIUMSALZE MIT NUCLEOPHILEN

Alkoxy-diazeniumsalze besitzen entsprechend der auf Seite 2 angedeuteten Mesomerie drei Angriffspunkte für Nucleophile:



Am Zentrum 1

tritt Reaktion mit carbonsauren Salzen [42),43)], Cyanationen, Azidionen und schwachen Basen ein. Diese Angriffsrichtung ist die bevorzugte.

Am Zentrum 2

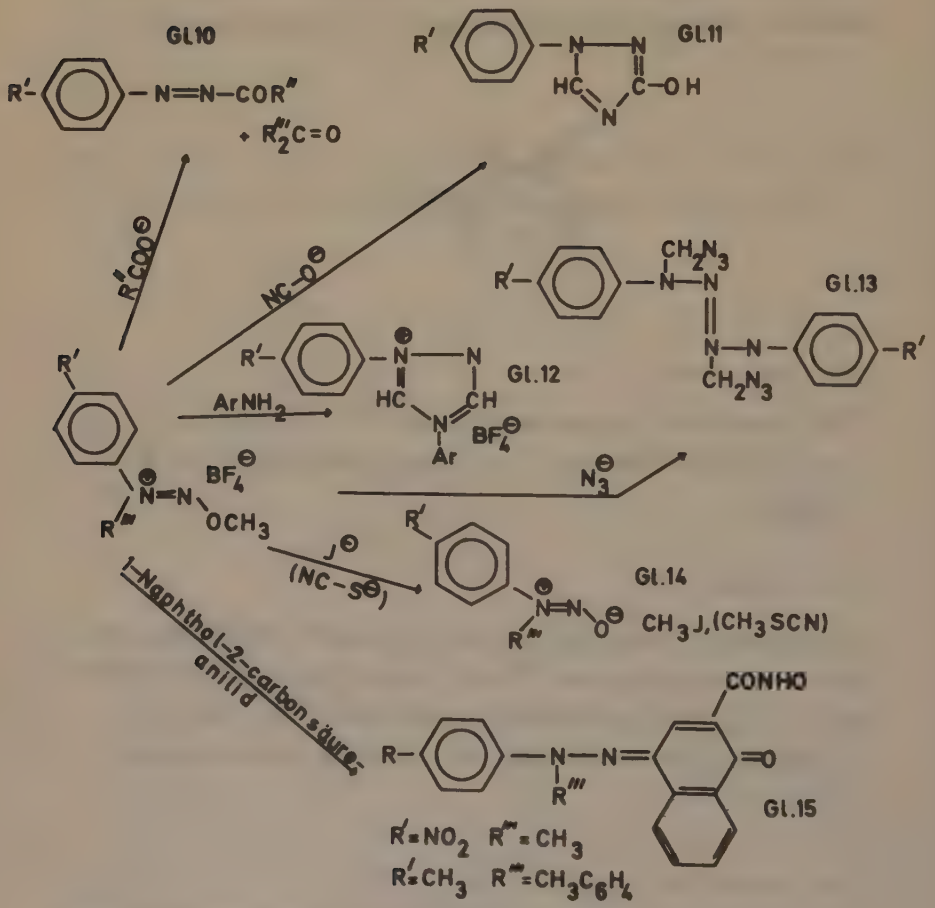
werden Alkoxy-diazeniumsalze von C-H-aciden Verbindungen wie Dimedon und Acetylaceton [42)] bzw. deren Carbanionen angegriffen. Ist R_1 in $\underset{=}{3}\underset{=}{2}$ eine p-Nitrophenylgruppe, oder ist $R_1 = CH_3C_6H_4$, $R_2 = CH_3C_6H_4$, so tritt Kupplung mit 1-Naphthol-2-carbonsäureanilid ein.

Am Zentrum 3

tritt Reaktion mit starken Nucleophilen, wie Jodidionen, Thiocyanationen und Dimethylsulfid [8)] ein.

Die beobachteten Reaktionen sind in dem folgenden Formelbild (Gl. 10-15) zusammengefaßt.

Übersicht über die Reaktionen von Alkoxy-diazeniumsalzen mit Nucleophilen an den Zentren 1, 2 und 3 .



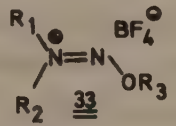
NUCLEOPHILER ANGRIFF AM ZENTRUM 1

1) Reaktionen mit Carboxylationen

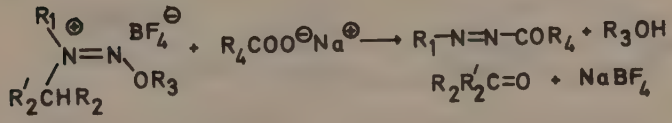
a) Azocarbonylverbindungen

Allgemeines zur Reaktion

Alkoxy-diazeniumsalze der allgemeinen Formel 33:



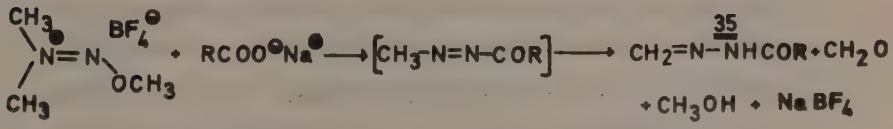
reagieren mit Carboxylatanionen unter Bildung von Azocarbonylverbindungen (Gl. 16).



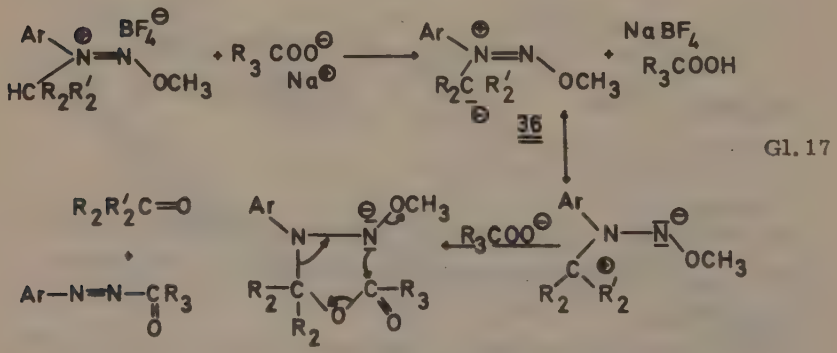
Gl. 16

Wie Gleichung 16 zeigt, kann die Reaktion nur ablaufen, wenn das mit R_2 verbundene Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Falls R_1 α-Protonen besitzt, werden statt 34 die entsprechenden Acylhydrazone 35 erhalten [43].



Für die nach Gl. 16 gebildeten Azocarbonylverbindungen 34 kann folgendes Reaktionsschema angenommen werden:
Im ersten Reaktionsschritt findet eine Deprotonierung des Alkoxy-diazeniumsalzes durch das Carboxylatanion statt. In dem gebildeten Zwitterion 36 tritt eine Verschiebung der Ladungen ein, in dem Sinne, daß das elektronegativere Atom, in diesem Fall der Stickstoff, die negative Ladung erhält, das elektropositivere, der Kohlenstoff, die positive Ladung.
Im zweiten Reaktionsschritt addiert sich der Sauerstoff eines zweiten Carboxylatanions nucleophil an den Kohlenstoff des Zwitterions.
Der letzte Reaktionsschritt besteht in einer Fragmentierung [44] über sieben Atome, wobei sich die Azocarbonylverbindung und eine Carbonylverbindung bilden. Der angenommene Reaktionsverlauf wird durch Gl. 17 wiedergegeben.



Gl. 17

Die je nach Art des eingesetzten Alkoxy-diazeniumsalzes bei der Fragmentierung entstehende Carbonylverbindung - Formaldehyd [42], Acetaldehyd [42], Aceton oder Glycolaldehyd - wurde mit Dimedon, 2.4-Dinitrophenylhydrazin bzw. p-Nitrophenylhydrazin nachgewiesen (Vers. Nr. 21, 22). Durch den Nachweis dieser Carbonylverbin-

dungen konnte der Reaktionsverlauf nach Gl. 17 sehr wahrscheinlich gemacht werden.
Die Ausbeuten an Azocarbonylverbindung hängen von mehreren Faktoren ab:

1. Einfluß des Alkylrestes R_2 bzw. R'_2

Ist in Gl. 16 $R_2=R'_2=CH_3$, so sinkt die Ausbeute an Azocarbonylverbindung von 90 % ($R_2=R'_2=H$, $R_2=CH_3$ $R'_2=H$) auf 50 %. Die Reaktionszeit beträgt 5 Stunden.
Reste, die das α-Proton des mit R_2, R'_2 verbundenen Kohlenstoffatoms acidifizieren, bedingen also eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionszeit 1-2 Stdn.), so wie der Ausbeuten.
Es ist anzunehmen, daß für den Fall $R_2=R'_2=CH_3$ die lange Reaktionsdauer eine teilweise Zersetzung der gebildeten Azocarbonylverbindung hervorruft.
Die Ergebnisse werden in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14

Ausbeuten an Phenyl-benzoylhydrazin bei Variation der Reste R_2 und R'_2 (R_1=Phenyl, Gl. 16). Als Carboxylatanion wurde Na-Benzoat eingesetzt.

R_2	R'_2	Reaktionszeit	Ausbeute
H	H	1 Stde.	96 %
CH_3	H	1 Stde.	92 %
CH_3	CH_3	5 Stdn.	50 %

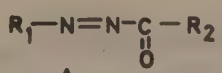
Die in Tab. 14 angegebenen Phenyl-benzoyl-hydrazide wurden durch Reduktion der entsprechenden Azocarbonylverbindungen mit Na-Dithionit [42] erhalten.

2. Einfluß des Arylrestes bzw. dessen p-Substituenten

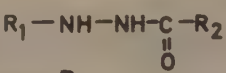
Der Arylrest, bzw. dessen p-Substituent hat keinen Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Carboxylatanionen, ebenso wie auf die Ausbeuten an Azocarbonylverbindung (Vergl. Tab. 15).
Dieses Verhalten war zu erwarten, da die Elektronendichte am quartären Stickstoffatom und damit auch in erster Näherung die Acidität des α-Protons weitgehend unabhängig vom p-Substituenten des Phenylkerns ist (Vergl. S. 22).

TABELLE 15

Ausbeuten an Azocarbonylverbindung bzw. substituierten Carbonsäurehydraziden aus R_1-N-Methyl-alkoxy-diazeniumsalzen und Natriumsalzen von Carbonsäuren (R_2CO_2Na).



A



B

Nr.	R_1	R_2	% A	% B	Vers. Nr.
37	$CH_3OC_6H_4$(p)	C_6H_5	90[a], 84[b]	74[a], 84[b]	15, 16, 23
38	C_6H_5	C_6H_5	--	93[a], 67[b]	17, 24
39	$CH_3OC_6H_4$(p)	$C_6H_4NO_2$(p)	84[a], 84[b]	--	18, 25
40	$CH_3C_6H_4$(p)	C_6H_5	85[a']	--	-- x)y)
41	$CH_3C_6H_4$(p)	$CH_3C_6H_4$(p)	55[a']	--	-- x)y)
42	$CH_3C_6H_4$(p)	ClC_6H_4(p)	83[a']	--	-- x)y)
43	$CH_3C_6H_4$(p)	$C_6H_4NO_2$(p)	61[d]	--	-- x)y)
44	ClC_6H_4(p)	C_6H_5	98[a'], 98[d]	--	-- x)y)
45	ClC_6H_4(p)	$CH_3C_6H_4$(p)	62[a']	--	-- x)y)
46	ClC_6H_4(p)	ClC_6H_4(p)	83[a']	--	-- x)y)
47	ClC_6H_4(p)	$NO_2C_6H_4$(p)	64[d]	--	-- x)xx)y)

Tabelle 15 (Forts.)

Nr.	R_1	R_2	%A	%B	Vers. Nr.
48	$C_6H_4NO_2$(p)	$CH_3C_6H_4$(p)	73[a']	--	-- x)y)
49	$CH_3OC_6H_4$(p)	CH_3	--	50[a]	19
50	C_6H_5	CH_3	--	29[a']	-- x)y)
51	C_6H_5	$(CH_3)_3C$	--	85[a]	-- x)y)
52	$(CH_3)_3C$	C_6H_5	--	75[c]	27, 28
53	$(CH_3)_3C$	C_6H_4Cl(p)	--	77[c]	29
54	C_6H_5	Z-gly	--	77[c]	30
55	C_6H_5	Z-DL-leu	--	90[c]	31

y) die Reaktionen wurden von Th. Eicher durchgeführt [42)]

x) O-Äthyl-alkoxy-diazeniumsalze, sonst O-Methyl-alkoxy-diazeniumsalze

xx) Kalium-p-nitrobenzoat eingesetzt

Z = Carbobenzoxy

a = Methanol/Wasser 1:1 mit Methylenchlorid unterschichtet

a' = Methanol/Wasser 1:1

b = absolutes Acetonitril

C = Methylenchlorid

d = Aceton/Wasser 1:1

3. Einfluß des eingesetzten Carboxylatanions

Wie Tabelle 15 zeigt, reagieren alle Carboxylatanionen aromatischer Säuren mit Alkoxy-diazeniumsalzen in hoher Ausbeute zu den entsprechenden Azocarbonylverbindungen. Setzt man Salze aliphatischer Carbonsäuren ein, so sinkt die Ausbeute an Azocarbonylverbindungen stark ab.

4. Einfluß des Kations

Natrium- und Kaliumsalze eignen sich für die Synthese von Azocarbonylverbindungen gleich gut (Vergl. Tab. 15), in einem Fall wurde das Lithiumsalz der Benzoesäure eingesetzt (Vers. Nr. 26). Die Ausbeute an Azocarbonylverbindung sank dabei auf 24 % d. Th., außerdem wurden beim Einsatz von Lithiumsalzen Reduktionen beobachtet[42]. Demnach scheinen Lithiumsalze für die Umsetzung nicht geeignet zu sein.

5. Einfluß des Solvens

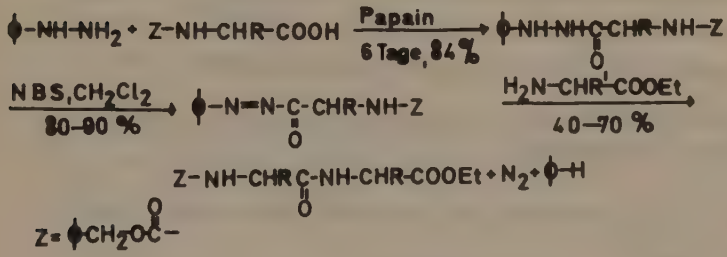
Wie Tab. 15 zeigt, sind sowohl wasserhaltige, als auch wasserfreie Solventien zur Darstellung der Azocarbonylverbindungen geeignet. Die Umsetzung dauert in wasserfreien Lösungsmitteln länger, da die carbonsauren Salze darin nicht löslich sind, und so in Suspension gearbeitet werden mußte (Reaktionszeit 2-3 Stdn.). Durch den Einsatz wasserfreier Lösungsmittel wurde jedoch auch die Synthese hydrolyseempfindlicher Azocarbonylverbindungen (Nr. 51-55) möglich.

Bedeutung der Reaktion:

Von Interesse ist nicht so sehr die Synthese einfacher aromatischer Azocarbonylverbindungen, sondern vielmehr die prinzipielle Überführung eines Carboxylations in eine Acylazoverbindung unter milden Bedingungen in einem Schritt. Damit hat diese Reaktion ihre Bedeutung überall dort, wo Acylazoverbindungen als reaktive Carbonsäurederivate eingesetzt werden.
Eine Anwendungsmöglichkeit stellt der folgende Beitrag zur Peptidsynthese dar.

Ein Beitrag zur Peptidsynthese

H. B. Milne und W. Kilday[45] haben eine interessante Möglichkeit zur racemisierungsfreien Peptidsynthese beschrieben. Nach Gl. 18 wird über mehrere Stufen die Azocarbonylverbindung in Lösung erzeugt und sofort mit einem Aminocarbonsäureester umgesetzt.

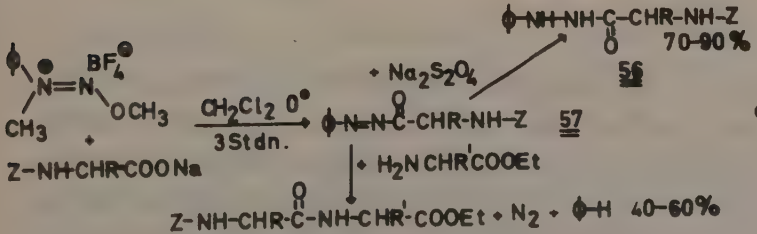


Gl. 18

Während die Dehydrierung des Hydrazids zur Acylazoverbindung rasch und glatt verläuft, ist die Darstellung des Hydrazids recht mühsam[46].

Durch Einsatz der Alkoxy-diazeniumsalze sind die gewünschten Hydrazide 56 in wenigen Stunden in gleicher Ausbeute zugänglich.

Man kann aber auch die zunächst gebildeten Azocarbonylverbindungen 57 unmittelbar mit einem Aminocarbonsäureester umsetzen und damit in einer "Eintopfreaktion" die Dipeptidester gewinnen (Gl. 19) (Vers. Nr. 32, 33).



Gl. 19

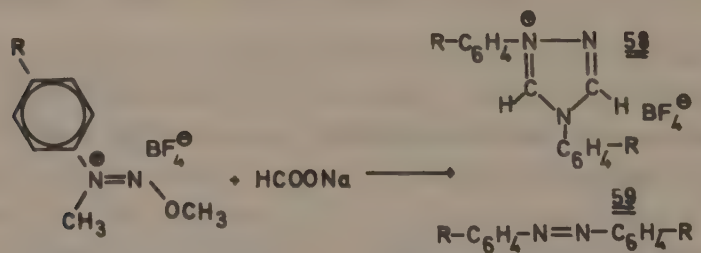
Allerdings fallen die Rohprodukte ziemlich verunreinigt an, so daß die nötige Reinigung die Ausbeute unter die des ursprünglichen Verfahrens drückt. Wahrscheinlich wird eine wesentliche Störung durch den während der Reaktion entstehenden Formaldehyd verursacht.

Der Einsatz von N-Benzyl-alkoxy-diazeniumsalz, aus dem der reaktionsträgere Benzaldehyd entsteht, oder (und) die Verwendung von Malonester als aldehydbindendes Lösungsmittel [47], dürften wahrscheinlich eine wesentliche Verbesserung bringen.

1b) Triazoliumsalze

Eine Ausnahme in der Reihe der Carboxylatanionen nimmt das Formiation ein.

Bei der Reaktion von Alkoxy-diazeniumsalzen mit Na-Formiat wird nicht die erwartete Azocarbonylverbindung isoliert. Als definierte Verbindungen waren bisher nur geringe Mengen eines 1.4 disubstituierten s-Triazoliumsalzes 58 und einer symmetrischen Azoverbindung 59 zu fassen (Vers. Nr. 34, 36).



Die Frage, ob das Formiation in Form von Formaldehyd in das Triazoliumsalz eingebaut wird oder ob es nur als Base den zur Reaktion nötigen Primärschritt, die Deprotonierung bewirkt, wurde durch den Einsatz von ^{14}C markiertem Na-Formiat geklärt (Vers. Nr. 37). Danach befindet sich kein radioaktiver Kohlenstoff im Endprodukt, das

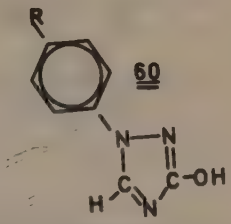
heißt, das eingesetzte Formiat wirkt nur als schwache Base (Chemismus der Triazoliumsalzbildung vergl. Gl. 22).
Ob mit dem Formiat intermediär ein reaktiver Zwischenstoff gebildet wird, der unter Verlust von ^{14}C in das Triazoliumsalz übergeht, wird durch den Versuch nicht entschieden. Ein Mechanismus für die Bildung der Azoverbindung, der über eine Spekulation hinausgeht, konnte nicht gefunden werden.

2. Reaktion mit Cyanationen

Aryl-N-methyl-alkoxy-diazeniumsalze reagieren in wäßriger Lösung mit Kaliumcyanat unter Bildung von 1-Aryl-3-hydroxy-1.2.4.-triazolen 60.

TABELLE 16

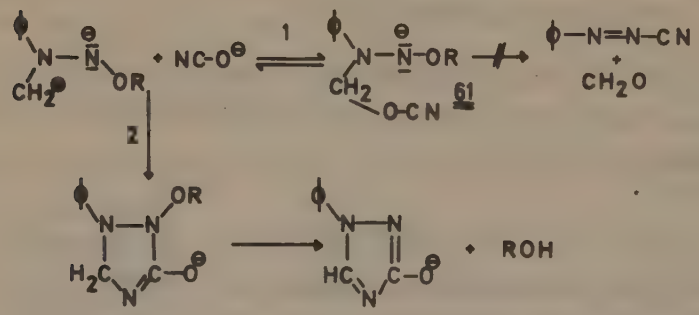
1-Aryl-3-hydroxy-1.2.4-triazole, hergestellt aus Alkoxy-diazeniumsalzen und Kaliumcyanat



R	Ausbeute %	Schmp. °C	Vers. Nr.
H	43	270-272	38
CH_3	69	288-292 (subl.)	39, 40
Cl	72	295-298 (subl.)	41

Das Ergebnis der Reaktion ist nur zu verstehen, wenn das Cyanatanion an der deprotonierten N-Methylgruppe des Alkoxy-diazeniumsalzes angreift.
Man könnte dabei annehmen, daß unter den Reaktionsbedingungen das Cyanation in einem reversiblen, kinetisch kontrollierten Schritt (1) mit dem Sauerstoffatom am Zwitterion 61 angreift, das gebildete

Produkt jedoch wieder in die Ausgangssubstanzen zerfällt. Greift das Cyanation jedoch mit dem Stickstoffatom an (2), kann sofort unter Ausbildung des aromatischen Systems das thermodynamisch stabilere Produkt entstehen. Außerdem ist die Energiebarriere, die zum Azocyanid führt, sicherlich wesentlich größer, als die, die zum Triazol führt.
Gl. 21 gibt den angenommenen Reaktionsverlauf wieder.



Gl. 21

Das Vorliegen von 1-Phenyl-3-hydroxy-1.2.4-triazol wurde durch Vergleich mit einem authentischen Präparat nachgewiesen [48].

Die Reaktion von 1-Phenyl-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat mit Rhodanidionen führt wegen der größeren Nucleophilie des Schwefels nicht zum Heterocyclus, sondern unter Entalkylierung des Diazeniumsalzes zum Nitrosamin und S-Alkylthiocyanat. Die Reaktionsprodukte wurden IR-spektroskopisch nachgewiesen (Vers. Nr. 59).

3. Reaktion mit aromatischen Aminen

Alkoxy-diazeniumsalze reagieren mit Anilin und p-Toluidin ebenfalls unter Bildung von s-Triazoliumsalzen (Vers. Nr. 42, 44).

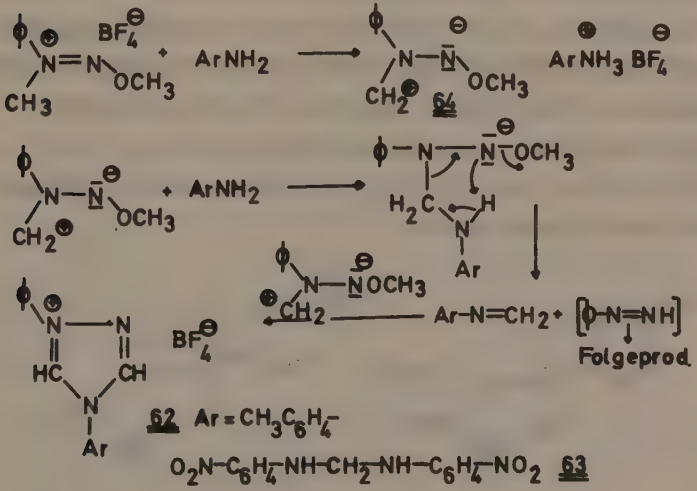
Setzt man 1-Phenyl-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat mit p-Toluidin um, so wird ein Triazoliumsalz 62 erhalten, in das nur ein p-Tolylrest eingebaut ist.

Mit p-Nitranilin als Base tritt an Stelle des Triazoliumsalzes Methylen-di-p-nitranilin 63 auf (Vers. Nr. 58).

Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß das durch Deprotonierung entstandene Zwitterion 64 überschüssiges Amin alkylierend angreift, wobei das Primärprodukt unter Fragmentierung zerfällt.

Die dabei gebildete Schiffsche Base kann mit überschüssigem Zwitterion 64 zum Triazoliumsalz reagieren (vergl. Gl. 22). Durch welches Agens die Abspaltung des Hydridions bewirkt wird, ist nicht geklärt. Es ist möglich, daß das Alkoxy-diazeniumsalz selbst als Hydridion-Acceptor wirkt.

Entsprechend Gl. 22 steigt die Ausbeute an Triazoliumsalz auf Zusatz von Formaldehyd (Vers. Nr. 43).



Gl. 22

Die Schiffsche Base aus p-Nitranilin und Formaldehyd reagiert offenbar schneller mit einem weiteren Molekül Base als mit dem Alk-

oxy-diazeniumsalz. Für diese Annahme spricht, daß statt der gesuchten Schiffschen Base bisher nur das Methylen-di-p-nitranilin bekannt ist [49].

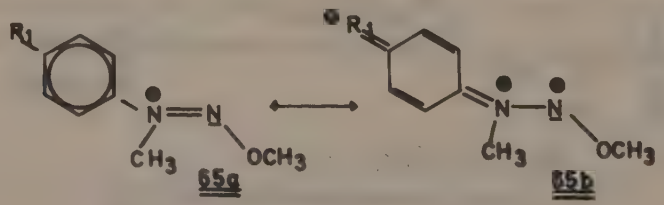
NUCLEOPHILER ANGRIFF AM ZENTRUM 2

1) Kupplung mit einem Naphtholat

Alkoxy-diazeniumsalze reagieren mit C-H-aciden Verbindungen unter Bildung von Kupplungsprodukten, wie Th. Eicher [42] und K. Hafner [50] zeigen konnten.

Reagiert ein Alkoxy-diazeniumsalz im Sinne der Grenzstruktur 5b, so ist eine modifizierte oxydative Kupplung [51] möglich, da das reaktive Teilchen, das bei der oxydativen Kupplung auftritt und Alkoxy-diazeniumsalze auf derselben Oxydationsstufe stehen.

Von den eingesetzten Alkoxy-diazeniumsalzen zeigen allerdings nur die Salze 12 (R_1=p-NO_2) und 15 (1-(Di-(p-tolyl)-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat) Kupplungsaktivität (Vers. Nr. 45, 46, 48, 49).
Dieses Verhalten kann so gedeutet werden:
Wie früher gezeigt, ist der Einfluß des Substituenten R_1 im Phenylkern der Alkoxy-diazeniumsalze



nur gering. Den weitaus stärksten Effekt übt die p-Nitrogruppe aus, die durch Elektronenentzug offenbar in der Lage ist, das Gewicht der

Grenzstruktur 65b zu vergrößern.

Einen ähnlichen Effekt wird man für 15 nicht annehmen können, bei dem R_1=CH_3 bedeutet und die N-Methylgruppe durch einen weiteren Tolylrest ersetzt ist.

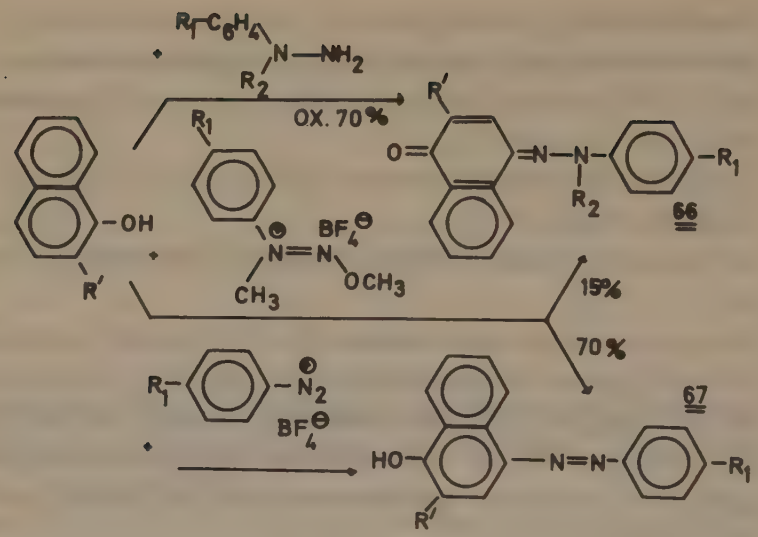
In diesem Fall kommt jedoch hinzu, daß ein Angriff am Zentrum 1 nicht mehr möglich ist.

Als Reaktionsprodukte treten die erwarteten Chinonhydrazone 66 auf.

Der mit dem Alkoxy-diazeniumsalz 12 als Hauptprodukt auftretende Farbstoff 67 kann nicht durch Entalkylierung von 66 entstanden sein, da der Farbstoff 43 unter den Reaktionsbedingungen nicht entmethyliert wird (Vers. Nr. 47). Es ist möglich, daß hier das Alkoxy-diazeniumsalz vorher zum Diazoäther oder zum Diazoniumsalz entalkyliert wird.

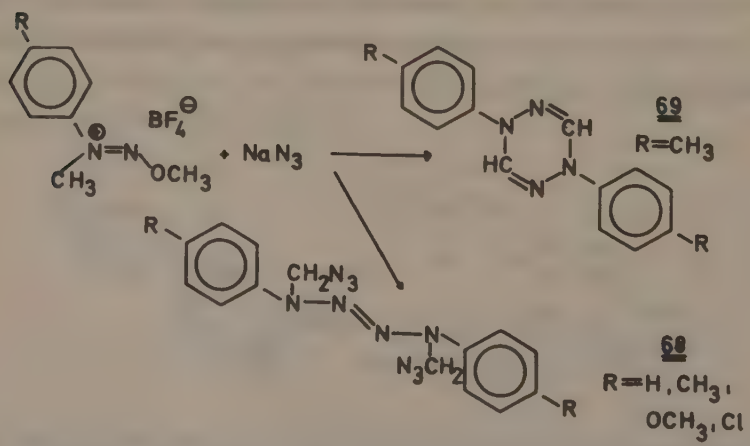
Die Farbstoffe 66 mit R_1=NO_2 und R_1= H R_2=CH_3 können ebenfalls durch oxydative Kupplung dargestellt werden (Vers. Nr. 48). Die Kupplung wurde in Methanol/Wasser unter Zusatz von 2n Ammoniak durchgeführt.

Als Oxydationsmittel diente Kaliumhexacyanoferrat(III). Die Farbstoffe fallen direkt aus der Lösung aus. Sie sind so in wesentlich besserer Ausbeute zugänglich als durch Kupplung mit einem Alkoxy-diazeniumsalz.



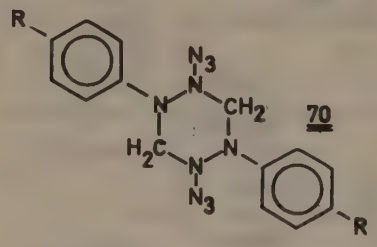
2. Reaktion mit Azidionen

Alkoxy-diazeniumsalze reagieren mit Azidionen in Methanol oder Formamid zu 2-Tetrazenderivaten 68 .



Bei der Darstellung ist Methanol als Lösungsmittel vorzuziehen, da dieses leicht entfernt werden kann und die Reaktionsprodukte in reinerer Form anfallen. Bei der Umsetzung des 1-(p-Tolyl)-1-methyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborats mit Natriumazid in Formamid gelang außerdem in geringer Ausbeute (4.5%) die Isolierung des 1.4-Di-p-tolyl-1.4-dihydro-tetrazins 69 (Vers. Nr. 53).

Aus den spektroskopischen und analytischen Daten der erhaltenen Azidoverbindungen geht nicht hervor, ob ein Tetrazenderivat 68 oder ein Tetrahydro-1.4-diaryl-2.5-diazido-1.4.-tetrazin 70 gebildet worden ist.



70

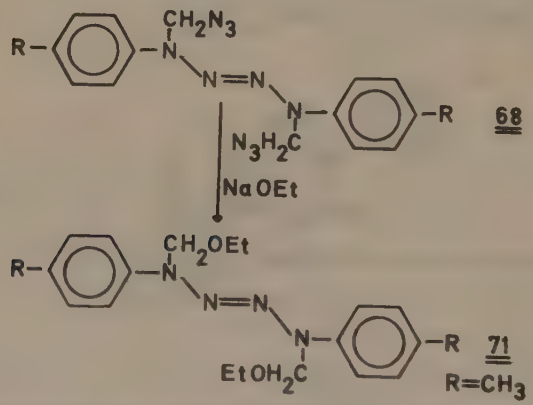
Azidoverbindungen des Typs 70 sollten mit Natriumäthylat zwei Mol Stickstoffwasserstoffsäure abspalten können und in die entsprechenden Dihydrotetrazine 69 übergehen, von denen bekannt ist, daß sie unter diesen Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Aryl-cyanamiden weiter reagieren [52a].

Die erwartete Umsetzung trat jedoch nicht in dieser Richtung ein, sondern es wurde eine Verbindung erhalten, die an Stelle der zwei Azidgruppen Äthoxygruppen enthält: 71 .

Das NMR-Spektrum von 71 zeigt folgende Signale:

Triplett	8.82 τ CH_2-$\underline{CH_3}$	(3.1)	
Singulett	7.70 τ Ar-$\underline{CH_3}$	(3.0)	
Quadruplett	6.38 τ $\underline{CH_2}$-CH_3	(2.1)	$CDCl_3$
Singulett	4.62 τ N-$\underline{CH_2}$-OEt	(2.0)	
Multiplett	2.80 τ Ar-$\underline{H}$	(4.2)	

Aus dem Protonenverhältnis geht eindeutig hervor, daß in der Substanz 71 zwei Äthoxygruppen enthalten sind.
Diese Umsetzung deutet schon darauf hin, daß den dargestelltenAzidoverbindungen die Struktur 68 und nicht die Struktur 70 zukommt.



Die UV-Spektren von 71 und 68 sind identisch.
Bei beiden Substanzen treten drei Maxima auf:

68:	248 nm	292 nm	337 nm
	$\varepsilon = 1.32 \cdot 10^4$	$\varepsilon = 1.08 \cdot 10^4$	$\varepsilon = 1.47 \cdot 10^4$
71:	247 nm	295 nm	337 nm
	$\varepsilon = 1.22 \cdot 10^4$	$\varepsilon = 1.17 \cdot 10^4$	$\varepsilon = 1.8 \cdot 10^4$

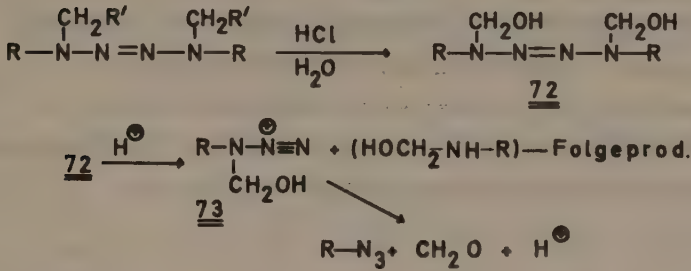
Dagegen zeigt die Substanz 69 nur ein Absorptionsmaximum bei 297 nm, $\varepsilon = 2.47 \cdot 10^3$.

Eine weitere Stütze für die Strukturen 68 und 71 ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der sauren Spaltung dieser Verbindungen in beiden Fällen das entsprechende Arylazid erhalten wird.

Nimmt man an, daß dem primären Hydrolyseprodukt die Struktur 72 zukommt [52b], so kann man erwarten, daß es im weiteren Reaktionsverlauf in ein Arylaminderivat und das Ion 73 zerfällt.

Das Reaktionsprodukt kann sich nun durch Abspaltung von Formaldehyd und Bildung des Arylazids stabilisieren (Gl. 23).

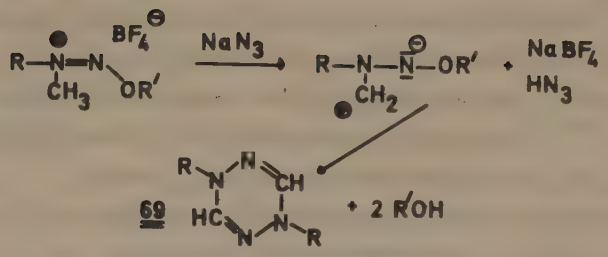
Mit diesen Ergebnissen dürften die Strukturen 68 bzw. 71 gesichert sein.



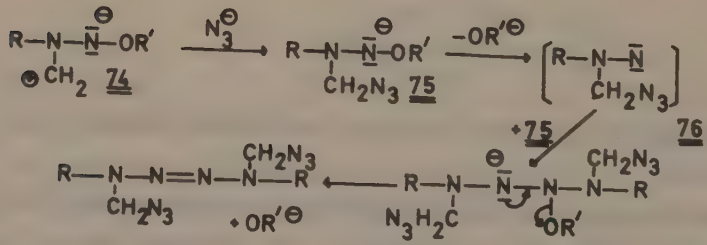
Für das Dihydrotetrazin 69 könnte man folgende Bildungsweise annehmen:

Das nach Deprotonierung durch Azidionen gebildete Zwitterion 74 reagiert mit einem weiteren Molekül unter Abspaltung von zwei Molen Alkohol zu 69.

Daß bei der Reaktion von Alkoxy-diazeniumsalzen mit starken Basen wie Kaliumhydroxyd, Natriumäthylat oder festem Kaliumkarbonat in protischen und aprotischen Lösungsmitteln dünnschichtchromatographisch kein 69 nachgewiesen werden konnte, dürfte auf die Empfindlichkeit von 69 gegenüber starken Basen zurückzuführen sein [52a].



Nimmt man an, daß das Zwitterion 74 analog zur Reaktion mit anderen Nucleophilen zum Ion 75 reagiert, so könnte die Bildung eines Nitrens 76, das mit noch vorhandenem 75 reagiert, die Entstehung der 1.4-Diaryl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazene-2 erklären.
Es ist jedoch fraglich, ob unter den Reaktionsbedingungen ein so energiereiches Teilchen wie 76 entstehen kann. Eine experimentelle Prüfung dieses Formulierungsvorschlags steht noch aus.



NUCLEOPHILER ANGRIFF AM ZENTRUM 3

Reaktion mit Jodidionen

Wie schon auf S. 6 erwähnt, reagieren Alkoxy-diazeniumsalze mit Jodidionen unter Bildung der entsprechenden Nitrosamine und Methyljodid. Das gebildete Methyljodid wurde in einer Apparatur zur Bestimmung von Methoxygruppen [53] quantitativ bestimmt.

TABELLE 17

Nitrosamine durch Entalkylierung der entsprechenden Alkoxydiazeniumsalze mit Jodidionen

R	Ausbeute %	Schmp. °C	Mischschmp. °C
H	96	--	--
OCH_3	68	43-44.5	45-45.5
CH_3	100	49-50	49-51
Cl	100	47.5-48.5	48-48.5
p-NO_2	100	96-98	97-98

Die quantitative Bestimmung des Methyljodids wurde an den Salzen $\underline{\underline{9}}$ und $\underline{\underline{11}}$ durchgeführt.
Es wurden 93 bzw. 96 % des abspaltbaren Methylrestes gefunden (Vers. Nr. 57).

ZUSAMMENFASSUNG

1. Phenylsubstituierte N-Alkyl-nitrosamine, sowie Ditolylnitrosamin und tert.-Butyl-N-methylnitrosamin können durch Alkylierung mit Trimethyl-oxonium-tetrafluoroborat in die entsprechenden Alkoxy-diazeniumtetrafluoroborate überführt werden.

2. Es werden IR-, UV- und NMR-Spektren, sowie die Polarogramme der Alkoxy-diazeniumsalze diskutiert.
   Aus den IR-Spektren ergibt sich, daß der Doppelbindungscharakter der NN-Bindung im Vergleich zu den Nitrosaminen stark erhöht ist. Die zwischen 1600 und 1500 cm^{-1} auftretende Bande kann der NN-Valenzschwingung zugeordnet werden.
   Mit Hilfe der NMR-Spektren gelingt es, die sterische Anordnung der Alkoxy-Gruppe festzulegen.

3. EDA-Komplexe der Aryl-N-alkyl-alkoxy-diazenium-tetrafluoroborate mit Jodidionen ermöglichen die Bestimmung der LFMO- und HOMO-Energien. Diese experimentell erhaltenen Daten stehen mit den nach der HMO-Methode berechneten Werten in Einklang.

4. Aryl-alkyl-alkoxy-diazeniumsalze und die entsprechenden Nitrosamine werden nach der einfachen HMO-Methode berechnet. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten Daten mit den UV-Spektren, NMR-Spektren, sowie den Halbstufenpotentialen.

5. Es wurden Reaktionen mit Nucleophilen an allen drei möglichen Reaktionszentren aufgefunden, wobei die Reaktion mit Carboxylationen die Möglichkeit zur racemisierungsfreien Peptidsynthese bietet. Die Reaktion mit Azidionen ermöglicht die Darstellung von 1.4-Di-aryl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert. Sie wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi im Röhrchen gemessen.

Analysen

Stickstoffanalysen wurden im Chemischen Institut angefertigt, C, H, N-Analysen außerdem von der Fa. Beetz, Kronach. Die BF_4-Bestimmungen wurden nach W. Kniese [54] durchgeführt. Als Korrekturwert wurde nach Kniese 5.1 mg eingesetzt.

Lösungsmittelreinigung

Acetonitril: Vortrocknung mit Kaliumcarbonat, mehrmalige Destillation über Phosphorpentoxyd und Fraktionierung unter Stickstoff über eine Kolonne bis zur spektroskopischen Reinheit [54]. Das Solvens wurde in dunklen Flaschen unter Stickstoff aufbewahrt.

Methylenchlorid: Vortrocknen mit Calciumchlorid, anschließende Destillation über Phosphorpentoxyd. Das Solvens wurde ebenfalls unter Stickstoff aufbewahrt.

Äthylenchlorid wurde nach demselben Verfahren gereinigt.

Infrarotspektren

IR-Spektren wurden mit Geräten der Fa. Perkin Elmer Infracord 137 NaCl und IR 21 aufgenommen. Geeicht wurde mit der Polystyrolbande bei 1600 cm^{-1}.

Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich

Die Messungen wurden mit einem UV-Spektrophotometer Cary 14 der Applied Physics Corporation aufgenommen. Die Substanzen wurden direkt in eichfähige Kölbchen eingewogen und unmittelbar vor der Messung mit Acetonitril aufgefüllt.
Die Messungen der EDA-Komplexe wurden in folgender Weise vorgenommen:
Eine zur Hälfte mit einer abgemessenen Menge Alkoxy-diazeniumsalzlösung ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol/L) gefüllte Quarzküvette wurde in den auf $-46^{\circ}C$ thermostatisierten Küvettenhalter des UV-Spektrometers gebracht. Nach 20 Min. wurde eine gesättigte Lösung von NaJ in Aceton ($1.28 \cdot 10^{-1}$ Mol/L) so zugegeben, daß eine möglichst gute Durchmischung eintrat. Es war nicht möglich umzuschütteln, da die Küvette sofort beschlug. Um ein Anlaufen der Küvette zu verhindern, wurde während der Messung trockener Stickstoff in den Raum mit dem Küvettenhalter, so wie in das UV-Gerät eingeblasen.

Polarographie

Die polarographischen Messungen wurden mit den Polarocord der Fa. Metrohm E 261 R und dem Wechselstrommodulator E 393 ausgeführt. Als Lösungsmittel diente hochgereinigtes Acetonitril mit 10^{-2} m Tetramethylammonium-perchlorat als Leitsalz. Als Indikatorelektrode diente eine Quecksilbertropfelektrode. Die Tropfzeit betrug 2.4-2.6 sec. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Ag/AgCl Elektrode. Dämpfung des Gerätes 7. Die Konzentration an Depolarisator betrug $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/L.
Die Meßgenauigkeit beträgt $\pm$ 5 mV.

Kernresonanzspektren

NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A 60 gemessen. Tetra-

methylsilan wurde als innerer Standard verwendet. Lösungen in Trifluoressigsäure wurden extern standardisiert. Resonanzsignale werden in der τ-Skala angegeben.

HMO-Berechnungen

HMO-Berechnungen wurden vom Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt durchgeführt. Die benutzten Programme wurden von Herrn Dr. Wekherlin, Göttingen, geschrieben.

Ausgangsmaterialien, Ausbeuten

Die Darstellung der benötigten Nitrosamine ist in der Literatur beschrieben. Soweit nicht gesondert darauf hingewiesen wird, handelt es sich bei allen angegebenen Ausbeuten um Rohausbeuten.

1) N-Phenyl-N-(ω-bromäthyl)-nitrosamin

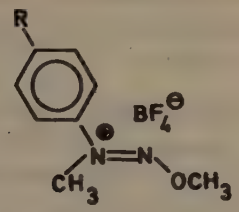
5,60 g Bromäthylanilinhydrobromid [55] (20 mMol) wurden in 40 ccm Wasser gelöst und 5 ccm HBr 65 % zugegeben.
Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 1,38 g Na-Nitrit (20 mMol) in 15 ccm Wasser bei 0°C tropfenweise unter Rühren zugesetzt. Es tritt sofort eine Trübung auf, nach 10 Min. ist eine zweite Phase entstanden. Es wurde 15 Min. nachgerührt und dreimal mit je 40 ccm Äther ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterblieben 3,40 g (75 %) eines roten Öls.
Ein Reinigungsversuch wurde nicht unternommen, da sich die Substanz schon bei kurzem Stehen dunkel färbte.
Das erhaltene Nitrosamin wurde sofort auf 1-Phenyl-3-oxo-diazoliniumperchlorat weiter verarbeitet.

2) tert.-Butylanilin

20,6 g Phenyllithium [56] (0,246 Mol) in 250 ccm Äther wurden zu einer siedenden Lösung von 34,0 g Brombenzol (0,216 Mol) und 150 g tert.-Butylamin (2,06 Mol) in 200 ccm Äther zugetropft. Es fällt ein Niederschlag aus, die Lösung färbt sich langsam gelb. Es wurde 16 Stdn., bei einem zweiten Versuch 5 Stdn., weiter erhitzt, dann der Äther und überschüssiges Butylamin unter leichtem Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wurde mit 250 ccm Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ccm Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Phase wurde das Amin mit 4 n HCl extrahiert, die wäßrige Phase abgetrennt, mit NaOH alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Na-Sulfat und abziehen des Äthers wurde i. Vak. destilliert.

$Sdp._{14}$ 91-94° 15,2 g (42 %). $Sdp_{19,5}$ 92-93° [12]

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Alkoxy-diazenium-tetrafluoroboraten:



Zu einer Suspension von a mMol Trimethyl-oxonium-tetrafluoroborat in b ccm absolutem Äthylenchlorid wurde eine Lösung von a´mMol Nitrosamin in b´ccm absolutem Äthylenchlorid auf einmal zugegeben.

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde d Stdn. bei 20°C gerührt. Ist das Reaktionsprodukt in Äthylenchlorid schwer löslich und fällt aus, so wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äthylenchlorid gewaschen, andernfalls wird das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen und der kristalline Rückstand gereinigt.
Reinigung: Umfällen aus Acetonitril/Äther oder Aceton/Äther unter Zusatz von Aktivkohle.

Nr.	R	a mMol	b ccm	a´mMol	b´ccm	Schmp. °C	Ausb.%	d Stdn.
3	H	30	15	30 [57]	20	92-94	97	2[x]
4	CH_3	66.6	10	66.6 [58]	25	79-80	89	1
5	OCH_3	38	15	38 [59]	35	105-106	83	3
6	Cl	50	10	50 [58]	60	115-117	93	2
7	p-NO_2	46	20	46 [58]	60	93-94	66	3
8	F	100	100	100 [60]	50	98-100	85	4[x]
9	o-NO_2	10	30	10 [61]	45	142-143	75	12[x, z]

x = Reaktionsprodukt fällt aus der Lösung aus

z = O-Verbindung

C, H, N und BF_4 Analysen zu den Versuchen Nr. 3-9

Vers. Nr.	Summenformel + Molgew.	Analysenergebnisse
3	$C_8H_{11}N_2OBF_4$ (238.0)	Ber. N 11.77 BF_4 36.48 Gef. N 11.56 BF_4 36.41
4	$C_9H_{13}N_2OBF_4$ (252.0)	Ber. C 42.89 H 5.20 N 11.12 Gef. C 42.88 H 5.55 N 10.83
5	$C_9H_{13}N_2O_2BF_4$ (268.0)	Ber. C 40.33 H 4.89 N 10.45 Gef. C 40.61 H 4.98 N 10.66
6	$C_8H_{10}N_2OClBF_4$ (272.4)	Ber. C 35.26 H 3.70 N 10.28 Gef. C 35.24 H 3.80 N 10.30
7	$C_8H_{10}N_3O_3BF_4$ (283.0)	Ber. C 33.95 H 3.56 N 14.85 Gef. C 33.79 H 3.62 N 15.15
8	$C_8H_{10}N_2OBF_5$ (255.98)	Ber. C 37.53 H 3.93 N 10.94 Gef. C 37.87 H 3.99 N 11.01
9	$C_8H_{10}N_3O_3BF_4$ (283.0)	Ber. C 33.95 H 3.56 N 14.85 Gef. C 34.04 H 3.92 N 15.14

10) 1-Phenyl-1-isopropyl-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift von Seite 63.
a = 100 mMol. b = 20 ccm. a' = 100 mMol. b' = 30 ccm. d = 2 Stdn.
Ausbeute = 54 %. Schmp. 81-83°C.

$C_{11}H_{17}N_2OBF_4$ (286.1) Ber. C 45.15 H 5.68 N 10.53
Gef. C 45.14 H 5.67 N 10.65

11) 1-(Di-(p-tolyl)-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborat

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift von Seite 63.
a = 10 mMol. b = 40 ccm. a' = 10 mMol [62]. b' = 20 ccm. d = 12 Stdn.

Es wurden 3.10 g eines braunen Öls erhalten. Der Versuch, das Produkt zur Kristallisation zu bringen, mißlang.
Das Öl enthält jedoch das gewünschte Diazeniumsalz, wie die Umsetzung mit 1-Naphthol-2-carbonsäureanilid zeigt (vergl. Vers. Nr. 46).

12) 1-Phenyl-1-tert.-butyl-2-äthoxy-diazenium-tetra-fluoroborat

Darstellung: Allgemeine Arbeitsvorschrift Seite 63.
a = 29.2 g(Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat)
b = 30 ccm. a' = 29.2 mMol[12]. b' = 30 ccm. d = 3 Stdn.
Ausbeute: 86 %. Schmp. 83° (Zers.)
Schmp. 86° (Zers.) aus Acetonitril/Äther

$C_{12}H_{19}N_2OBF_4$ (294.1) Ber. C 49.00 H 6.51 N 9.53
Gef. C 48.72 H 6.52 N 10.99

NMR: Multiplett 2.54 τ (Ar-H)
Quadruplett 4.90 τ (O-CH_2-CH_3) (CH_3CN)
Triplett 8.63 τ (O-CH_2-CH_3) (CH_2Cl_2)
Singulett 8.30 τ (-$C(CH_3)_3$)

Protonenverhältnis: 5.3 : 2.1 : 3 : 9

13) 1-tert.-Butyl-1-methyl-2-äthoxy-diazenium-tetrafluoroborat

Darstellung: Allgemeine Vorschrift Seite 63.
a = 100 mMol (Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat)
b = 20 ccm. a' = 100 mMol[63]. b' = 20 ccm. d = 2 Stdn.
Ausbeute: 93 %. Schmp. 115-117°

$C_7H_{17}N_2OBF_4$ (232.05) Ber. C 36.24 H 7.39 N 12.08 BF_4 37.42
Gef. C 36.17 H 7.37 N 12.74 BF_4 37.55

14) 1-Phenyl-3-oxy-diazolinium-perchlorat

Zu 3.40 g (14.9 mMol) N-Phenyl-N-ω-bromäthyl-nitrosamin in 30 ccm Nitromethan wurden bei 0° langsam 3.08 g (14.9 mMol) Silberperchlorat in 10 ccm Nitromethan zugetropft und 30 Min. nachgerührt, vom Silberbromid abfiltriert und dem Filtrat 400 ccm trokkener Äther zugesetzt.

2.70 g (78 %) farblose Kristalle. Schmp. 148-149°C.

Schmp. 149-150°C aus Acetonitril/Äther

$C_8H_9N_2ClO_5$ (248.6)	Ber.	C 38.64	H 3.65	N 11.26
	Gef.	C 38.94	H 3.93	N 11.43

15) p-Anisyl-azo-benzoyl

14.4 g Na-Benzoat (100 mMol) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Methylenchlorid unterschichtet. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 2.68 g (10 mMol) $\underline{7}$ in 20 ccm Wasser/Methanol 1 : 1 innerhalb von 10 Min. bei 0° zugetropft.

Reaktionszeit 1.5 Stdn.

Die tief rot gefärbte organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 40 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer Lösung von 4.0 g $NaHCO_3$ in 40 ccm Wasser geschüttelt, abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet.

Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur hinterblieben 2.18 g (90 %) rote Kristalle. Schmp. 60-65°C.

Schmp. 68-69°C aus Petroläther (50-70°).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.0)	Ber.	C 69.99	H 5.03
	Gef.	C 70.08	H 5.05

16) 1-(p-Anisyl)-2-benzoyl-hydrazin durch Reduktion der Azoverbindung

1.98 g (8.25 mMol) p-Anisyl-azo-benzoyl wurden in 15 ccm Aceton gelöst und zu einer Lösung von 5.0 g Na-Dithionit in 15 ccm Wasser/35 ccm Aceton zugetropft. Unter Erwärmung trat Entfärbung ein. Nach dem Zutropfen wurde noch 30 Min. nachgerührt. Die erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, der entstehende Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen.
1.79 g (74 %) farblose Kristalle, Schmp. 133-135°.
Schmp. 137-139° aus Äthanol.
Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat [64] zeigte eine Depression von 2°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.3) Ber. N 11.56
Gef. N 11.52

17) Umsetzung von 11 mit Na-Benzoat in wäßriger Lösung

Die Umsetzung wurde analog der Umsetzung 15 und 16 durchgeführt.
14.4 g (100 mMol) Na-Benzoat, 2.38 g 11 (10 mMol)
Reaktionszeit: 1 Stde.
2.00 g Phenyl-azo-benzoyl (96 %).
Die erhaltene Verbindung wurde nicht gereinigt, sondern sofort reduziert.
1.60 g 1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin (93 %), Schmp. 158-162°.
Schmp. 164-165° aus Äthanol.
Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat [65] ergab keine Depression, die IR-Spektren sind identisch.

18) Umsetzung von 7 mit Kalium-p-Nitrobenzoat

Zu einer Lösung von 20.5 g (100 mMol) Benzoat in 100 ccm Wasser wurden 2.68 g (10 mMol) 7 in 20 ccm Methanol/Wasser 1 : 1 innerhalb von 10 Min. zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von einer Stde. wurde wie vorher aufgearbeitet.

2.31 g (84 %) Schmp. 141-143°

Schmp. 148-150° aus Aceton.

$C_{14}H_{11}N_3O_4$ (285.2) Ber. C 58.95 H 3.88 N 14.73

Gef. C 59.41 H 3.94 N 14.60

19) Umsetzung von 7 mit Na-Acetat

Zu einer Lösung von 8.20 g Na-Acetat in 50 ccm Wasser, die mit 50 ccm Methylenchlorid unterschichtet war, wurden 2,68 g 7 (10 mMol) in 20 ccm Methanol/Wasser 1 : 1 innerhalb von 10 Min. zugetropft. Reaktionszeit bei 0°: 1 Stde.

Es wurde wie üblich aufgearbeitet, die erhaltene Azocarbonylverbindung sofort reduziert, da sie beim Stehen langsam Gas entwickelte. Die nach der Reduktion erhaltene Lösung wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Methylenchlorid ausgezogen.

0.852 g (50 %), Schmp. 133-134° aus Äthanol.

Literaturschmelzpunkt: 133.5° [66]

$C_9H_{12}N_2O_2$ (180.2) Ber. C 59.98 H 6.71

Gef. C 59.96 H 6.76

20) Umsetzung von 1-Phenyl-3-oxy-diazolinium-perchlorat mit Na-Benzoat in wäßriger Lösung

1.24 g (5 mMol) Diazoliniumsalz, in 15 ccm Aceton/Wasser 1 : 1 gelöst, wurden zu 7.23 g (50 mMol) Na-Benzoat in 25 ccm Wasser/ 25 ccm Methylenchlorid innerhalb von 10 Min. zugegeben. Reaktionszeit: 3 Stdn.

Die erhaltene Azocarbonylverbindung wurde sofort zum 1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin reduziert.
0.556 g (53 %) über alle Stufen.
Die Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch und durch Mischschmelzpunkt [65].

21) Nachweis des nach 19 entstandenen Glycolaldehyds

Die wäßrige Lösung von 19 wurde auf 10 ccm eingeengt und mit 1 ccm Eisessig und mit einer gesättigten Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in Äthanol versetzt und 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die nach dem Abkühlen anfallenden Kristalle wurden abgesaugt und zuerst mit Äthanol, dann mit Wasser gewaschen.
20 mg (1.22 %) Schmp. 310° aus Äthanol.
Die Identifizierung wurde mit Hilfe eines Vergleichspräparates durchgeführt, das aus Glyoxal und p-Nitrophenylhydrazin hergestellt wurde (Glycolaldehyd und Glyoxal müssen ein identisches Osazon geben).
Die IR-Spektren sind identisch, der Mischschmelzpunkt ist ohne Depression [67].

22) Umsetzung von 14 mit Na-Benzoat in wäßriger Lösung

5.0 g (18.5 mMol) 14, in 35 ccm Methanol/Wasser 1 : 1 gelöst, wurden zu 26.6 g (185 mMol) Na-Benzoat in 90 ccm Wasser zugetropft. Reaktionszeit 5 Stdn.
Die Azocarbonylverbindung wurde wie üblich isoliert und sofort reduziert.
1.96 g (50 %) Schmp. 164-165° aus Äthanol.
Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression.
Das bei der Reaktion zu erwartende Aceton wurde in folgender Weise nachgewiesen:
Die organische Phase wurde zweimal mit je 20 ccm Wasser ausgeschüttelt und mit der wäßrigen Phase vereinigt. Durch Destillation

über eine 35 cm Vigreuxkolonne wurde das Aceton direkt in eine Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol/Phosphorsäure überführt und als Hydrazon ausgefällt.
1.25 g Hydrazon (28 %) Schmp. 123-124°
Mischschmelzpunkt 124.5-125.5° [68].

UMSETZUNGEN MIT CARBOXYLATANIONEN IN WASSERFREIEN LÖSUNGSMITTELN

23) Umsetzung von 7 mit Na-Benzoat in Acetonitril

Zu einer Suspension von 0.720 g (5 mMol) Na-Benzoat in 20 ccm Acetonitril wurde innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 1.34 g (5 mMol) 7 in 20 ccm Acetonitril zugetropft und 3 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemperatur wurde der Rückstand mit 30 ccm Methylenchlorid aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen. 1.0 g rote Kristalle (84 %) Schmp. 68-69° aus Petroläther.
Die Identität wurde durch das IR-Spektrum festgestellt.
Nach der Reduktion zum 1-(p-Anisyl)-2-benzoyl-hydrazin:
1.0 g (84 %) Schmp. 137-139° aus Äthanol.
Die Ausbeute ist auf 7 bezogen.

24) Umsetzung von 11 mit Na-Benzoat in Acetonitril

1.44 g (10 mMol) Na-Benzoat, in 25 ccm Acetonitril,
2.38 g 11 (10 mMol) in 25 ccm Acetonitril.
Reaktionszeit: 1 Stde. Aufarbeitung vergl. Vers. Nr. 22.
Die erhaltene Azocarbonylverbindung wurde sofort reduziert.
1.40 g 1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin (67 %), Schmp. 162-164°.
Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum.

25) Umsetzung von 7 mit Kalium-p-Nitrobenzoat in Acetonitril

2.05 g (10 mMol) p-Nitrobenzoat in 45 ccm Acetonitril,
2.68 g (10 mMol) 7 in 25 ccm Acetonitril
Reaktionszeit: 1 Stde.
2.30 g p-Anisyl-azo-p-nitrobenzoyl (84 %)
Schmp. 148-150° aus Aceton.
Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum.

26) Umsetzung von 11 mit Li-Benzoat in Acetonitril

Die Umsetzung wurde mit den unter 23 genannten Mengen durchgeführt. Die Ausbeute an 1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin verschlechterte sich jedoch auf 24 %.
Es ist möglich, daß die sehr schlechte Ausbeute auf die geringe Löslichkeit des Salzes in Acetonitril zurückzuführen ist.

27) tert.-Butyl-azo-benzoyl, Umsetzung von 17 mit Na-Benzoat in Methylenchlorid

32.0 g (138 mMol) 17, in 100 ccm Methylenchlorid, wurden zu einer Suspension von 20.0 g (139 mMol) Na-benzoat zugetropft. Reaktionszeit: 3 Stdn. bei 0°.
Vom entstandenen Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand i. Vak. destilliert.
Die Fraktion mit dem Sdp.$_{0.1}$: 78-79° wurde aufgefangen:
5.20 g (21 %). Der größte Teil konnte nicht überdestilliert werden, da vorher Verharzung eintrat.
Es konnte auf diese Weise kein analysenreines Produkt erhalten werden.
Das IR-Spektrum, NMR-Spektrum und die Reduktion zum Hydrazid beweisen jedoch eindeutig, daß die gewünschte Azocarbonylverbindung entstanden ist.

IR: 1710 cm^{-1} (C=O)

NMR: Multiplett bei 2.90 τ (Ar-H)

Singulett bei 9.26 τ (tert.-Butyl) in CCl_4

28) Reduktion des tert.-Butyl-azo-benzoyls zum Hydrazid

9.30 g (40 mMol) 1-tert.-Butyl-1-methyl-2-äthoxy-diazenium-tetrafluoroborat, in 40 ccm Methylenchlorid, wurden zu 5.80 g (42 mMol) Na-Benzoat, in 40 ccm Methylenchlorid suspendiert, zugetropft. Reaktionszeit 3 Stdn. bei 0°

Vom ausgefallenen Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 60 ccm Aceton gelöst und zu einer Lösung von 20 g Na-Dithionit in 160 ccm Wasser/60 ccm Aceton langsam zugetropft. Nach völliger Entfärbung der Lösung wurde das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der trockene Rückstand zweimal mit je 100 ccm Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Abrotieren des Solvens hinterblieben 6.50 g (75 %) farblose Substanz, Schmp. 85-91°. Aus Wasser umkristallisiert: 94-96°.

NMR:	Singulett	bei 8.90 τ	(tert.-Butyl)	
	"	bei 5.02 τ	(N-H)	in $CDCl_3$
	Multiplett	bei 2.40 τ	(Ar-H)	
	Singulett	bei 1.50 τ	(N-H)	

Äquivalentgewicht mit $HClO_4$ in Eisessig: 192.6, 193.0.

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$: 192.26

29) Umsetzung von 17 mit Na-p-Chlorbenzoat; tert.-Butyl-azo-p-chlorbenzoyl, 1-tert.-Butyl-2-(p-chlorbenzoyl)-hydrazin

4.56 g 1-tert.-Butyl-1-methyl-2-äthoxy-diazenium-tetrafluoroborat (20 mMol), in 40 ccm Methylenchlorid, wurden zu 3.58 g (20 mMol) p-Chlorbenzoat, in 50 ccm Methylenchlorid, zugetropft. Reaktionszeit 3 Stdn. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 28.

Ausbeute an Hydrazid: 3.42 g (77 %),

Schmp. 134-136° aus Äthanol.

NMR: 8.90 τ (tert.-Butyl), 5.10 τ (N-H), 2.50 τ (Ar-H).
1.46 τ (N-H) gemessen in $CDCl_3$

$C_{11}H_{15}N_2OCl$ (226.7)	Ber.	C 58.27	H 6.66	N 12.35
	Gef.	C 58.06	H 6.58	N 12.47

Äquivalentgewicht mit $HClO_4$ in Eisessig [69]: 226

30) Phenyl-azo-carbobenzoxy-glycyl und 1-Phenyl-2-carbobenzoxy-glycyl-hydrazin

Zu einer Suspension von 1.50 g (6.5 mMol) Carbobenzoxy-glycin-Na in 100 ccm Methylenchlorid wurde eine Lösung von 1.55 g (6.5 mMol) 11 in 50 ccm Methylenchlorid innerhalb von 15 Min. zugetropft. Anschließend wurde 2.5 Stdn. in der Dunkelheit gerührt. Vom ausgefallenen $NaBF_4$ wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in 15 ccm Aceton gelöst und zu einer Lösung von 5.00 g Na-Dithionit in 35 ccm Wasser/15 ccm Aceton zugetropft. Es wurde 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Acetons wurden 70 ccm Wasser zugesetzt und vom entstandenen Nd. abgesaugt.

1.47 g (77 %), Schmp. 135-138°

Literaturschmelzpunkt: 140-142°

Das so erhaltene Produkt war mit einem authentischen identisch [46].

31) Phenyl-azo-carbobenzoxy-DL-leucyl und 1-Phenyl-2-carbobenzoxy-DL-leucyl-hydrazin

2.87 g (10 mMol) Carbobenzoxy-DL-leucin-Na in 150 ccm Methylenchlorid suspendiert, 2.38 g (10 mMol) 11 in 120 ccm Methylenchlorid gelöst.

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter 30 beschrieben.

3.07 g (90 %),

Schmp. 177-179° aus Äthanol.

$C_{20}H_{25}N_3O_3$ (355.5)	Ber.	C 67.58	H 7.09	N 11.82
	Gef.	C 67.93	H 7.13	N 12.13

32) Carbobenzoxy-glycylglycin-äthylester

1.19 g (5 mMol) $\underline{\underline{11}}$ in 75 ccm Methylenchlorid gelöst wurden zu 1.16 g (5 mMol) Carbobenzoxyglycin-Na, in 75 ccm Methylenchlorid suspendiert, innerhalb von 15 Min. zugegeben.
Reaktionszeit: 2 Stdn. bei 0° in der Dunkelheit.
Die so erhaltene Lösung wird vom ausgefallenen $NaBF_4$ abfiltriert und zu einer Lösung zugetropft, die 1.15 g Glycinäthylester·HCl und 1.5 ccm Triäthylamin in 150 ccm Methylenchlorid enthält. Zutropfzeit 30 Min. Vom entstandenen Nd. wird abfiltriert und das Lösungsmittel abrotiert. Es hinterblieben 1.20 g eines gelben Öls, das nach zwei Tagen teilweise kristallisierte.
Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther 0.820 g (56 %), Schmp. 68-72°.
Nach zweimaligem Umkristallisieren: 75-77°.
Das so erhaltene Produkt war mit einem authentischen identisch (IR)[70].

33) Carbobenzoxy-DL-leucyl-glycin-äthylester

2.38 g $\underline{\underline{11}}$ (10 mMol), in 150 ccm Methylenchlorid,
2.87 g (10 mMol) Carbobenzoxy - DL-leucin-Na in 150 ccm Methylenchlorid suspendiert, 2.90 g (23 mMol) Glycinäthylester·HCl, in 270 ccm Methylenchlorid, 3.78 ccm Triäthylamin.
Die Darstellung des Dipeptidesters erfolgte analog 32.
Rohausbeute an teilweise kristalliner Substanz: 2.45 g (70 %).
Nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther 1.56 g (45 %), Schmp. 82-83°. Das so erhaltene Produkt war mit einem authentischen identisch [70].

34) Umsetzung von 9 mit Na-Formiat

Zu einer Lösung von 6.40 g (23.5 mMol) 9 in 50 ccm Methanol wurde eine Lösung von 1.30 g Na-Formiat (23.6 mMol) in 20 ccm Wasser innerhalb von 30 Min. zugetropft.
Es trat starke Gasentwicklung ein. Anschließend wurde nach 1/4 Stde. nachgerührt. Von den ausgefallenen Kristallen wurde abgesaugt und mit Wasser und Methylenchlorid gewaschen. 250 mg hellrote Nadeln, Schmp. 185-186°. Die Substanz wurde als 4.4-Dichlorazobenzol identifiziert. Das Filtrat wurde in 100 ccm Wasser eingegossen, worauf sich ein schmieriges Öl bildete. Das Wasser/Methanolgemisch wurde abdekantiert und der Rückstand mit Benzol digeriert.
300 mg farblose Kristalle (7 %).
Schmp. 256-257° aus Äthanol.

$C_{14}H_{18}N_3BF_4Cl_2$ (377.9)	Ber.	C 44.48	H 2.66	N 11.12
	Gef.	C 44.84	H 2.91	N 11.25

35) Darstellung des Vergleichspräparates zu 34

5.70 g (20 mMol) 9 wurden in 30 ccm Äthylenchlorid gelöst und vorgelegt. Innerhalb von 1/2 Stde. wurde eine Lösung von 2.45 g (20 mMol) p-Chloranilin und 2.30 g einer 40 % Formalinlösung in 15 ccm Methanol unter Eiskühlung zugetropft. Es wurde 1 Stde. nachgerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Benzol digeriert, filtriert und mit Wasser/Methanol gewaschen.
2.12 g (57 %)
Schmp. 256-257° aus Äthanol
Der Mischschmelzpunkt mit 34 zeigte keine Depression, die IR-Spektren sind identisch.

36) Umsetzung von 11 mit Na-Formiat

126.0 g (0.5 Mol) 11, in 250 ccm Methanol, wurden vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 28.0 g Na-Formiat (0.5 Mol) in 70 ccm Wasser inner-

halb von 45 Min. zugetropft.

Anschließend wurde der Ansatz einen Tag stehen gelassen, darauf das Methanol über eine Kolonne abdestilliert. Dabei wurden 6.00 g Ameisensäuremethylester als Vorlauf aufgefangen Kp. 34-35°. Der Rückstand wurde wie bei 34 aufgearbeitet.

22,7 g (29 %).

Schmp. 165-168°, aus Äthanol: 170-172°

Die Substanz erwies sich mit einer aus Anilin, Formalin und 11 hergestellten identisch [71].

37) Markierungsversuch mit Na-Formiat ^{14}C

2.38 g (10 mMol) 11 , in 55 ccm Methanol,

0,559 g (10 mMol) inaktives Na-Formiat

Dem inaktiven Formiat wurden 2 ccm einer Lösung zugesetzt, die durch Lösen von 0,34 mg Formiat ^{14}C (0,1 mC) in 10 ccm Wasser erhalten wurde.

Zutropfzeit: 15 Min.

Reaktionszeit: 1 Stde.

Es wurde wie üblich aufgearbeitet: Solvens abziehen, Rückstand mit Benzol/i-Propanol digerieren, absaugen, mit Wasser waschen.

Rohausbeute: 300 mg = 20 % d. Th.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol wurde ein Produkt vom Schmp. 173-175° erhalten.

Messung der Aktivität:

163,5 mg wurden mit einem Methandurchflußzähler gezählt:

Nullrate: 260 I/Min.

gezählt: 265 I/Min.

Wirkungsgrad der Zählanordnung: 3 %

Theoretisch zu erwarten: $6,6 \cdot 10^4$ I/Min. berechnet auf den Einbau von einem C-Atom.

Die Meßwerte zeigen, daß sich kein ^{14}C im Triazoliumsalz befindet.

Berechnung der zu erwartenden Aktivität

Eingesetzt 2 ccm = 1/5 · 0,1 mC = 1/5 · 2,22 · 10^8 I/Min. = 44,4·10^6 I/Min. Beim Einbau von einem C-Atom und einer Ausbeute von 100 % sind 22,2 · 10^6 I/Min. zu erwarten. Da jedoch nur 11 % der theoretischen Ausbeute (163,5 mg = 10,86 %) vermessen wurden, reduziert sich die Zahl der Impulse auf maximal 2,2 · 10^6 pro Minute. Durch den Wirkungsgrad der Zählanordnung wird die zu erwartende Impulszahl entsprechend verkleinert.
Die gesuchte Radioaktivität befindet sich mit 1 · 10^5 I/Min. in der wäßrigen Phase (gemessen mit einem Scintillationszähler, Wirkungsgrad: 50 %, Nullrate: 50 I/Min.).

38) 1-Phenyl-3-hydroxy-1.2.4-triazol (Reaktion mit Cyanat)

3.90 g 11 (15.4 mMol), in 20 ccm Wasser/5 ccm Aceton, wurden zu einer Lösung von 1.25 g (15.4 mMol) in 20 ccm Wasser, innerhalb von 5 Min. zugegeben.
Es tritt leichte Erwärmung, Gasentwicklung und Bildung eines Niederschlages ein. Reaktionszeit 1.5 Stdn.
Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig: 1.07 g (43 %), Schmp. 270-272°.
Die Substanz ist mit einer authentischen identisch [48].

39) 1-(p-Tolyl)-3-hydroxy-1.2.4-triazol (Reaktion mit Cyanat)

2.53 g 8 (10 mMol) in 50 ccm Wasser, 1.62 g KOCN (20 mMol) in 50 ccm Wasser.
Die Reaktionsbedingungen sind die gleichen, wie unter 38 angegeben.
Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol: 0.500 g (28 %), Schmp. 288-292°

$C_9H_{10}N_3O$ (175.2)	Ber.	C 61.69	H 5.18	N 23.99
	Gef.	C 61.80	H 5.18	N 24.13

40) Einfluß der KOCN-Konzentration auf die Ausbeute an Triazol

Es wurden jeweils 2, 53 g (10 mMol) 8 eingesetzt.

a) 0, 811 g KOCN (10 mMol) in 50 ccm Wasser, Diazeniumsalz in 50 cmm Wasser, Temperatur 40°C, Reaktionsdauer: 1, 5 Stdn. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 0, 55 g (31 %)

b) 0, 811 g KOCN (10 mMol) in 10 ccm Wasser, Diazeniumsalz in 20 ccm Wasser, 5 ccm Aceton, Zimmertemperatur, Reaktionszeit 1, 5 Stdn.
Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 1, 21 g (69 %)

c) 8, 11 g KOCN (100 mMol) in 20 ccm Wasser, Diazeniumsalz in 20 ccm Wasser, 5 ccm Aceton, Zimmertemperatur, Reaktionszeit 1, 5 Stdn.
Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 1, 00 g (59 %)

Die Versuche zeigen, daß bei einem Ansatz im Molverhältnis 1 : 1, hoher Konzentration der Reaktionspartner und Raumtemperatur die höchste Ausbeute erhalten wird.

41) 1-(p-Chlorphenyl)-3-hydroxy-1. 2. 4-triazol

Zu einer Lösung von 5, 88 g KOCN (73, 5 mMol) wurden innerhalb von 10 Min. 20, 0 g 9 (73, 5 mMol) in 100 ccm Wasser/Aceton 1 : 1 gegeben. Reaktionszeit 4 Stdn. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, fünfmal mit je 50 ccm Wasser gewaschen, anschließend mit kaltem Äthanol, bis die Waschflüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt war.
Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol
10, 3 g (72%) farblose Kristalle, Schmp.: 295-298°.
Die Substanz beginnt bei 200° C zu sublimieren.

$C_8H_6ClN_3O$ (195, 6)	Ber.	C 49, 11	H 3, 09	N 21. 48
	Gef.	C 49, 47	H 3, 13	N 21, 84

42) 1,4-Diphenyl-1.2.4-triazolium-tetrafluoroborat

Zu einer Lösung von 4,75 g (20 mMol) 11 in 60 ccm Äthylenchlorid wurden bei 0° langsam 1,86 g (20 mMol) Anilin in 15 ccm Methanol/2 ccm Wasser zugetropft. Reaktionszeit 1 Stde.
Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde zur Trockne abrotiert, der Rückstand mit Benzol/i-Propanol extrahiert und abgesaugt. Der verbleibende Rückstand wurde zweimal mit je 10 ccm Wasser gewaschen.
1,10 g (38,0 % bezogen auf 10 mMol 11)
Schmp.: 172-175° aus Äthanol [71]

Die Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum.
Wird die Reaktion unter Ausschluß von Wasser durchgeführt, so bildet sich kein Triazoliumsalz.

43) Vergleichsprodukt zu 42)

Zu einem Gemisch aus 4.75 g (20 mMol) 11 in 50 ccm Äthylenchlorid und 2,30 g 40 % Formalinlösung wurden innerhalb von 15 Minuten 1,86 g (20 mMol) Anilin in 15 ccm MeOH/2 ccm H_2O zugetropft. 1 Stde. nachrühren.
2,00 g (33 %, bezogen auf 20 mMol 11)
Schmp: 172-175° aus Äthanol

44) 1-Phenyl-4-(p-tolyl)-1.2.4.-triazolium-tetrafluoroborat

5,12 g (21,5 mMol) 11 in 50 ccm Äthylenchlorid
2,3 g (21,5 mMol) p-Toluidin in 15 ccm MeOH/2 ccm H_2O
Reaktionsbedingungen siehe Versuch 42).
Reaktionszeit 3,5 Stdn. bei 0°.
Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol
1,10 g (34 %), Schmp.: 205-207°

$C_{14}H_{14}N_3BF_4$	(323,1)	Ber.	C 55,76	H 4,37	N 13,00
		Gef.	C 56,26	H 4,88	N 13,34

NMR: Singulett 7,98 τ (CH_3-Ar.)
Multiplett 2,86 τ (Ar.-H)
Singulett 1,54 τ (-N=C-H) in CF_3COOH
Singulett 0,45 τ (Ar.-$N^{\oplus}$=C-H)

Verhältnis: 2,9 : 8,9 : 0,9 : 1,0.

45) Kupplungsreaktion des p-Nitrophenyl-diazenium-tetrafluoroborats 12

Zu einer Lösung von 1,00 g (4 mMol) 1-Naphthol-2-carbonsäure-anilid in 30 ccm Acetonitril wurden 1 ccm 2n NH_3 und 3 ccm Wasser gegeben und 1,13 g (4 mMol) 12 in 10 ccm Acetonitril auf einmal zugesetzt. Nach 1 Min. tritt ein hellroter Niederschlag auf, der nach 10-min. Nachrühren abfiltriert wurde.
150 mg (15 %) (Produkt 1)

Das Filtrat wurde i. Vak. bis zur Trockne eingeengt und der verbleibende Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. (Produkt 2)
Produkt 2 besteht aus dem entalkylierten Farbstoff (IR).
Produkt 1 wurde aus Acetonitril umkristallisiert.
Rote Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, Schmp.: 223-224°
UV: λ max. = 497 nm $\varepsilon = 3,7 \cdot 10^4$ (CH_3CN)

$C_{24}H_{18}N_4O_4$ (426,4) Ber. C 67,60 H 4,25 N 13,14
Gef. C 67,84 H 4,57 N 13,25

46) Kupplungsreaktion des 1-(Di-p-tolyl)-2-methoxy-diazenium-tetrafluoroborats 15

3,00 g (9,25 mMol) Diazeniumsalz 15, in 30 ccm Methanol, wurden innerhalb von 10 Min. zu einer mit 3 ccm NH_3 konz. versetzten Lösung von 2,32 g (9,25 mMol) 1-Naphthol-2-carbonsäure-anilid, in 70 ccm Methanol, zugetropft. Es bildete sich sofort eine tiefrote Lösung. Es wurde noch eine Stunde nachgerührt und vom ausgefallenen Farbstoff abgesaugt.

1,30 g (29 %), Schmp.: 202-205° aus Acetonitril

Die erhaltene Substanz wurde IR-spektroskopisch identifiziert [72].

47) Umlagerungsversuch mit Produkt 1 aus Versuch 45)

Es wurde eine kalt gesättigte Lösung des Farbstoffes 1 in 4 ccm Acetonitril mit 0,3 ccm Wasser und 0,1 ccm 2n Ammoniak versetzt und gerührt. Dünnschichtchromatographisch wurde untersucht, ob unter diesen Bedingungen das Produkt 2 gebildet wird. Das war selbst nach 2 Stdn. nicht der Fall.

48) Oxydative Kupplung von 1-(p-Nitrophenyl)-1-methylhydrazin mit 1-Naphthol-2-carbonsäure-anilid

Zu einer Lösung, die 0,755 g (3 mMol) 1-Naphthol-2-carbonsäure-anilid und 0,500 g (3 mMol) 1-(p-Nitrophenyl)-1-methyl-hydrazin in 250 ccm Methanol, 1 ccm 2n NH_3 und 10 ccm Wasser enthält, wurde eine Lösung von 1,97 g Kaliumhexacyanoferrat (III) (0,01 m) in Wasser tropfenweise zugesetzt. Es bildete sich ein hellroter Niederschlag. Nach 1 Stde. wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen.
0,895 g (70 %) Schmp.: 223-224° aus Acetonitril.
Der Farbstoff ist mit dem nach Versuch 45) hergestellten identisch (IR, Mischschmelzpunkt).
UV $\lambda_{max.}$ = 499 nm $\varepsilon = 3,8 \cdot 10^4$ (CH_3CN)

49) Oxydative Kupplung von 1-Methyl-1-phenylhydrazin mit 1-Naphthol-2-carbonsäureanilid

Zu einer Lösung, die 3,03 g (24,5 mMol) 1-Methyl-1-phenyl-hydrazin und 6,20 g 1-Naphthol-2-carbonsäureanilid in 500 ccm Methanol, 50 ccm Wasser und 3 ccm NH_3 konz. enthält, wurde eine Lösung von 16,1 g Kaliumhexacyanoferrat(III) (0,01 m) in Wasser unter Eiskühlung während 1 Stde. zugetropft.

6,60 g (70 %), Schmp.: 201-202° aus Acetonitril

$C_{24}H_{19}N_3O_2$ (381,4)	Ber.	C 75,57	H 5,02	N 11,01
	Gef.	C 75,48	H 5,07	N 10,71

50) 1.4-Diphenyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2

In eine Lösung von 2,66 g (10 mMol) 1-Phenyl-1-methyl-2-äthoxy-diazenium-tetrafluoroborat in 40 ccm Methanol wurden bei -20° 1,30 g (20 mMol) Na-Azid unter Rühren auf einmal eingetragen. Nach kurzer Zeit erfolgte eine heftige Gasentwicklung und ein kristalliner Niederschlag fiel aus. Es wurde noch 45 Min. nachgerührt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in wenig kaltem Methanol suspendiert, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen.
350 mg (22 %), Schmp.: 89-91°.

Bei einem zweiten Ansatz wurde die doppelte Menge an Diazeniumsalz eingesetzt.
1,00 g (31 %), Schmp.: 89-91°,
Schmp.: 94-95° aus Äthanol.

$C_{14}H_{14}N_{10}$ (322,3)	Ber.	C 52,39	H 4,45	N 43.26
	Gef.	C 52,17	H 4,37	N 43.45

Molgewicht osmometrisch in Benzol: 312,3 311,3
IR: 2120 cm^{-1} (N_3)
NMR: Singulett 4.66 τ (CH_2)
Multiplett 2.62 τ (Ar.-H) in $CDCl_3$
Protonenverhältnis: 2:5,4

51) 1.4.-Di-p-chlorphenyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2

1,30 g Na-Azid (20 mMol) wurden auf einmal in eine Lösung von 2,72 g Diazeniumsalz 9 (10 mMol) in 50 ccm Methanol eingetragen. Reaktionszeit unter Eis-Kochsalzkühlung 45 Min.

Aufarbeitung analog zu Versuch 50).
500 mg (33 %), Schmp.: 130-135°,
Schmp.: 138° (Zers.) aus Chloroform/Petroläther

$C_{14}H_{12}N_{10}Cl_2$ (390,02) Ber. C 43,00 H 3,10 N 35,83
Gef. C 43,24 H 3,43 N 35,86

IR: 2110 cm^{-1} (N_3)
NMR: Singulett 4,56 τ (CH_2)
Signal 2,34 τ (Ar.-H) in $CDCl_3$
Protonenverhältnis: 2 : 4,4

52) 1.4-Di-p-tolyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2

1,30 g (20 mMol) Na-Azid wurden auf einmal in eine Lösung von 2,52 g (10 mMol) Diazeniumsalz 8 in 50 ccm Methanol eingetragen.
Reaktionszeit 45 Min.
880 mg (45 %), Schmp.: 124°,
Schmp: 126-128° (Zers.) durch Umfällen aus Chloroform/Cyclohexan

$C_{16}H_{18}N_{10}$ (350,39) Ber. C 54,85 H 5,18 N 39,97
Gef. C 55,03 H 5,24 N 39,84

Molgewicht osmometrisch in Benzol: 358,9 343,9

IR: 2120 cm^{-1} (N_3)
NMR: Singulett 7.64 τ (CH_3)
Singulett 4.59 τ (CH_2) in $CDCl_3$
Signal 2.80 τ (Ar.-H)
Protonenverhältnis: 4 : 5.8 : 8.4

53) 1.4-Dihydro-1.4-di-(p-tolyl)-tetrazin [51]

Führt man die unter 52) beschriebene Reaktion in Formamid durch, und legt die Lösung des Azids vor, zu der man die Lösung des Alkoxy-diazeniumsalzes zutropft, so wird ein Gemisch aus zwei Substan-

zen isoliert. Substanz A erwies sich mit der nach 52) hergestellten identisch. Substanz B ist das um zwei Mol HN_3 ärmere Produkt.
30 mg (4.5 %) nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol.
Schmp.: 181°

NMR:			
	Singulett	7.63 τ (Ar.-CH_3)	
	Singulett	3.12 τ (N=C<u>H</u>)	in $CDCl_3$
	Multiplett	2.79 τ (Ar.-<u>H</u>)	
Protonenverhältnis:		3 : 1 : 4,2	

$C_{14}H_{12}N_4$ (264.33)	Ber.	C 72.70	H 6.10	N 21.19
	Gef.	C 72.78	H 6.08	N 20.93

Molgewicht osmometrisch in Benzol 257.1, 260.5

54) <u>1.4-Di-p-anisyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2</u>

Zu einer Lösung von 5.38 g (20 mMol) 6 in 50 ccm Methanol wurden 2.60 g (40 mMol) Na-Azid auf einmal zugegeben.
Die Aufarbeitung erfolgte analog 50).
1.70 g (45 %), Schmp. 115°.
Nach Umfällen aus Chloroform/Cyclohexan: 123-124°

$C_{16}H_{18}N_{10}O_2$ (382.4)	Ber.	C 50.26	H 4.74	N 36.63
	Gef.	C 50.15	H 4.71	N 36.11

55) <u>p-Nitro-trimethylanilinium-tetrafluoroborat</u>

Zu einer Lösung von 0.760 g (4.6 mMol) p-Nitrodimethylanilin [73] in 55 ccm Äthylenchlorid wurden 0.657 g (4.6 mMol) Trimethyl-oxonium-tetrafluoroborat gegeben.
Reaktionszeit 3 Stdn. bei Raumtemperatur.
Das entstehende Quartärsalz ist in Äthylenchlorid unlöslich und fällt aus.
1.00 g (80 %) nach dem Umfällen aus Aceton/Äther.
Schmp.: 164-165°

NMR: Singulett 6.30 τ (CH_3) in CH_3CN
A_2B_2 Multiplett 1.75 τ (Ar-H)

Protonenverhältnis: 9 : 4

Auf eine Analyse wurde verzichtet, da das NMR-Spektrum eindeutig ist.

56) Reaktion der Diazenium-tetrafluoroborate mit Jodidionen

Es wurden jeweils 5 mMol Alkoxy-diazenium-tetrafluoroborat in 5 ccm Aceton gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von 1,00 g (6,7 mMol) NaJ in 5 ccm Aceton zugesetzt. Es entsteht bei jedem Tropfen eine Braunfärbung, die rasch wieder verschwindet. Die Proben wurden jeweils 10 Min. stehen gelassen und anschließend das Aceton abgedunstet. Der Rückstand wurde mit 10 ccm trockenem Äther aufgenommen und vom ungelösten $NaBF_4$ abfiltriert. Der nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde aus Wasser/Methanol umgefällt. Die erhaltenen Nitrosamine wurden durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt identifiziert (vergl. Tab. 17 Seite **57**).

57) Quantitative Bestimmung des gebildeten Methyljodids

Die Bestimmung wurde analog der zur Bestimmung von Methoxygruppen durchgeführt und die dazu gebräuchliche Apparatur verwendet[53]. Das Diazeniumsalz wurde in 1 ccm Glycolmonomethyläther gelöst und 1 ccm einer Lösung von NaJ in Glycolmonomethyläther zugegeben (1,0 g NaJ auf 10 ccm Lösungsmittel). Das entstande Methyljodid wurde innerhalb von 35-45 Min. im CO_2-Strom übergetrieben. Eingesetzt wurden die Substanzen: $\underline{\underline{9}}$ und $\underline{\underline{11}}$.

Substanz $\underline{\underline{9}}$: Einwaage 26,65 mg

verbrauchte ccm Thiosulfat: 5,38, f = 1,00

Es wurden damit 92 % des abspaltbaren CH_3 gefunden.

Einwaage: 26,70 mg

verbrauchte ccm Thiosulfat: 5,53, f = 1,00
Das entspricht 93,5 % des abspaltbaren CH_3.

Substanz $\underline{\underline{11}}$
Einwaage: 26,95 mg,
verbrauchte ccm Thiosulfat: 6,56, f = 1,00, 95 % CH_3
Einwaage: 21,53 mg
verbrauchte ccm Thiosulfat: 5,33, f = 1,00, 96,5 % CH_3

58) Reaktion von p-Nitranilin mit $\underline{\underline{11}}$, Methylen-di-p-Nitranilin

Zu einer Lösung von 1,38 g p-Nitranilin (10 mMol) in 40 ccm 80 % Äthanol wurde eine Lösung von 1,19 g $\underline{\underline{11}}$ in 10 ccm 80 % Äthanol gegeben. Bei Zugabe von 2 ccm Eisessig beobachtete man keine Reaktion. Nach 10 Min. wurden 5 ccm 2n NaOH und 10 ccm Wasser zugesetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und anschließend dreimal mit 5 ccm eiskaltem Äthanol gewaschen.
1,05 g (75 %) Schmp.: 230° aus Äthanol.
Die Substanz wurde IR-spektroskopisch und durch Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat [74] identifiziert.

59) Umsetzung von $\underline{8}$ mit Kaliumrhodanid

Zu einer Lösung von 1.26 g (5 mMol) $\underline{8}$ in 10 ccm Aceton wurden 0.500 g (5 mMol) KSCN zugegeben.
Nach einer Reaktionszeit von 45 Min. wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Nach dem Entfernen des Solvens hinterblieben 0.300 g (40 %) 1-(p-Tolyl)-1-methyl-nitrosamin.
Schmp.: 48-51°. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei 51-53°. Die IR-Spektren sind identisch.

60) 1.4-Di-p-tolyl-1.4-bis-äthoxymethyl-tetrazen-2

Zu einer Lösung von 70 mg Natrium in 25 ccm abs. Äthanol wurden 280 mg 1.4-Di-p-tolyl-1.4-bis-azidomethyl-tetrazen-2 (0,8 mMol) gegeben.

Die entstehende Suspension wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Vom ausgefallenen Natriumazid wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen, der verbleibende Rückstand mit Wasser digeriert und abgesaugt.

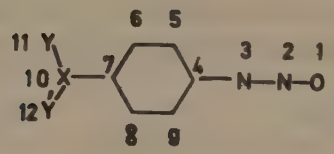
100 mg (39 %), Schmp. 93-96°

Aus Äthanol 101-103°

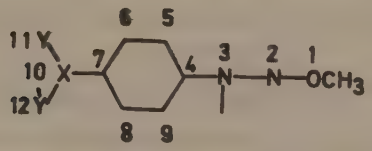
$C_{20}H_{28}N_4O_2$ (356.5)	Ber.	C 67.38	H 7.92	N 15.72
	Gef.	C 66.96	H 7.89	N 15.67

Energetische Charakteristik der Diazeniumsalze und der entsprechenden Nitrosamine. HMO-Berechnungen.

Nitrosamine wurden in folgender Weise numeriert:



Numerierung der Diazeniumsalze:



Es werden die Eigenwerte, Elektronendichten, Bindungsordnungen, die Gesamt- π-Elektronenenergie und die Energie für die $N \longrightarrow V_1$ Übergänge angegeben.

Symbole:

Eigenwerte:	$k_1 \ldots\ldots\ldots k_{-n}$
Elektronendichten:	q_i
Bindungsordnungen:	p_{ij}
Gesamt-π-Elektronenenergie:	W
Energie der $N \longrightarrow V_1$ Übergänge:	$E_{N \longrightarrow V_1}$

R in der Substituent in p-Stellung: Nitrosamine Eigenwerte

R	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
OCH_3	-2,5830	-2,1663	-1,7115	-1,2744	-1,0000	-0,5494	+0,4646	+1,0000	+1,2342	+2,0858
CH_3	-2,5719	-1,8673	-1,4135	-1,0000	-0,5872	+0,4688	+1,0000	+1,3225	+2,1487	--
Cl	-2,5781	-2,1665	-1,8392	-1,4399	-1,0000	-0,6727	+0,4577	+1,0000	+1,1740	+2,0684
F	-3,1977	-2,5694	-1,8723	-1,4363	-1,0000	-0,6527	+0,4598	+1,0000	+1,1956	+2,0730
H	-2,5752	-1,9184	-1,4794	-1,0000	-0,6999	+0,4559	+1,0000	+1,1578	+2,0594	--
NO_2	-2,8525	-2,5628	-1,8668	-1,4468	-1,0000	-1,0000	-0,7520	-0,3014	+0,4654	+1,0000

k_{11}	k_{12}
+1,2326	+2,0844

Diazeniumsalze Eigenwerte

R	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
OCH_3	-3,1782	-2,2370	-1,9375	-1,4439	-1,0000	-0,7299	-0,2558	+1,0000	+1,2040	+2,0781
CH_3	-3,1776	-2,0709	-1,6397	-1,0000	-0,7909	-0,2569	+1,0000	+1,2933	+2,1427	--
Cl	-3,1779	-2,2085	-2,0126	-1,6455	-1,0000	-0,8677	-0,2853	+1,0000	+1,1412	+2,0563
F	-3,2066	-3,1676	-2,0699	-1,6563	-1,0000	-0,8484	-0,2796	+1,0000	+1,1636	+2,0649
H	-3,1779	-2,0960	-1,7101	-1,0000	-0,8998	-0,2912	+1,0000	+1,1242	+2,0507	--
NO_2	-4,1176	-3,1176	-2,1039	-1,7437	-1,4999	-1,0000	-0,9874	-0,3260	+0,4739	+1,0000

k_{11}	k_{12}
+1,3432	+2,0890

Elektronendichten der Nitrosamine. R ist der Substituent in p-Stellung

R	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_7	q_8	q_9	q_{10}	q_{11}
OCH_3	1,452	0,794	1,698	0,978	1,042	1,044	0,982	1,044	1,042	1,920	--
CH_3	1,454	0,796	1,700	0,992	1,040	1,073	0,832	1,073	1,040	--	--
Cl	1,446	0,788	1,698	0,953	1,046	1,008	1,021	1,008	1,046	1,986	--
F	1,448	0,789	1,699	0,961	1,044	1,019	1,000	1,019	1,044	1,974	--
H	1,445	0,787	1,698	0,947	1,047	0,997	1,034	0,997	1,047	--	--
NO_2	1,415	0,779	1,653	0,848	1,017	0,947	0,922	0,945	1,017	1,442	1,509

q_{12}
1,509

Elektronendichten der Diazeniumsalze. R ist der Substituent in p-Stellung.

R	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_7	q_8	q_9	q_{10}	q_{11}
OCH_3	1,690	1,237	1,493	0,916	0,949	1,022	0,858	1,022	0,949	1,865	--
CH_3	1,679	1,212	1,485	0,929	0,943	1,052	0,704	1,052	0,943	--	--
Cl	1,635	1,144	1,488	0,921	0,956	1,003	0,916	1,003	0,956	1,979	--
F	1,644	1,158	1,487	0,923	0,954	1,012	0,890	1,012	0,954	1,966	--
H	1,624	1,127	1,488	0,919	0,958	0,995	0,934	0,995	0,958	--	--
NO_2	1,581	1,071	1,497	0,884	0,973	0,924	1,052	0,924	0,973	1,079	1,521

q_{12}
1,521

Bindungsordnungen Nitrosamine. R ist der Substituent in p-Stellung

R	p_{12}	p_{23}	p_{34}	p_{45}	p_{56}	p_{67}	p_{78}	p_{89}	p_{94}	$p_{7/10}$	$p_{10/11}$
OCH_3	0,810	0,495	0,349	0,619	0,578	0,634	0,34	0,678	0,619	0,281	--
CH_3	0,809	0,497	0,344	0,624	0,672	0,652	0,652	0,672	0,624	--	--
Cl	0,817	0,490	0,355	0,621	0,676	0,655	0,655	0,676	0,621	0,117	--
F	0,815	0,491	0,353	0,621	0,676	0,652	0,652	0,676	0,621	0,160	--
H	0,818	0,489	0,357	0,620	0,676	0,660	0,660	0,676	0,620	--	--
NO_2	0,835	0,466	0,427	0,559	0,731	0,550	0,550	0,731	0,559	0,452	0,506

$p_{10/12}$
0,506

Bindungsordnungen Diazeniumsalze. R ist der Substituent in p-Stellung

R	p_{12}	p_{23}	p_{34}	p_{45}	p_{56}	p_{67}	p_{78}	p_{89}	p_{94}	$p_{7/10}$	$p_{10/11}$
OCH_3	0,485	0,537	0,481	0,540	0,726	0,580	0,580	0,726	0,540	0,365	--
CH_3	0,502	0,602	0,475	0,543	0,719	0,599	0,599	0,719	0,543	--	--
Cl	0,558	0,622	0,448	0,564	0,700	0,631	0,631	0,700	0,564	0,143	--
F	0,546	0,617	0,453	0,559	0,704	0,622	0,622	0,704	0,559	0,189	--
H	0,571	0,626	0,440	0,568	0,694	0,641	0,641	0,694	0,568	--	--
NO_2	0,622	0,631	0,422	0,575	0,698	0,595	0,595	0,698	0,575	0,361	0,649

$p_{10/12}$
0,649

Gesamt-π-Elektronenenergie und Energie der $N \longrightarrow V_1$ Übergänge

Nitrosamine, R ist der Substituent in p-Stellung

R	$W[\beta]$	$E(N \longrightarrow V_1)[\beta]$
OCH_3	18,5693	1,0140
CH_3	14,8798	1,0559
Cl	19,3928	1,1304
F	21,4568	1,1125
H	15,3459	1,1557
NO_2	22,9618	0,4506

Diazeniumsalze, R ist der Substituent in p-Stellung

R	$W[\beta]$	$E(N \longrightarrow V_1)[\beta]$
OCH_3	21,053	0,47411
CH_3	17,358	0,5341
Cl	21,824	0,5913
F	23,893	0,5688
H	17,767	0,6087
NO_2	29,262	0,6614

Als Kontrollen wurden folgende Rechnungen durchgeführt:

$\sum k_i$ = Spur der Matrix

$\sum k_i^2$ = Summe der Quadrate aller Matrixelemente

$\sum q_i$ = Summe der eingegebenen π-Elektronen

$W = \sum q_i \alpha + 2 \sum p_{ij} \beta$

LITERATURVERZEICHNIS

1) S. J. Kuhn und J. S. McIntyre, Can. Journ. Chem. 44, 105 (1966)

2) W. S. Layne, H. H. Jaffé und H. Zimmer, J. Amer. chem. Soc. 85, 435(1963)

3) A. Schmidpeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 96, 3275(1963)

4) D. Klamann u. W. Koser, Angew. Chem. 75, 1104(1963)

5) H. Meerwein, J. prakt. Chem. 154, 111(1939)

6) S. Hünig, E. Lücke u. L. Geldern, Angew. Chem. 75, 476(1963)

7) L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 933(1897)

8) A. Schmidpeter, Tetrahedron Letters 1421(1963)

9) S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Revue de Chimie, Bd. VII, S. 935

10) H. Meerwein, J. prakt. Chem. 154, 143(1939)

11) L. Geldern, Diplomarbeit Marburg

12) W. J. Hickinbottom, J. chem. Soc. 1933, 946

13) R. Huisgen et al., Angew. Chem. 72, 91(1960)

14) W. Lüttke u. R. Kübler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 2(1963)

15) R. L. Williams, R. J. Pace u. G. J. Jeacocke, Spektrochemica Acta 67, 225(1964)

16) Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen.

17) M. Kasha, Diskussions Farady Soc. 9, 14(1950)

18) H. H. Jaffé u. M. Orchin, Theory u. Application of Ultraviolett Spectroscopy, Wiley/London 1962 S. 118

19) C. N. R. Rao, Chem. u. Ind. 666(1956) und 1239(1957) vergl. 18) S. 259

20) R. W. Taft u. J. C. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 80, 2436(1958) vergl. 21) S. 586

21) H. A. Staab, Einführung in die theoret. org. Chem. Verlag Chemie 1962 S. 251

22) G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe Springer/Berlin 1961 S. 4

23) S. Hünig, Angew. Chem. 76, 400(1964)

24) H. Decker, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2938(1904)

25) H. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 783(1895)

26) E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253(1958)

27) G. Briegleb in: Optische Anregung organischer Systeme Verlag Chemie, 1966 S. 432

28) Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. R. Zahradnik

29) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theorie, Wiley New York 1961 S. 199

30) G. Briegleb, Angew. Chem. 76, 326(1964), vergl. Lit. 27.

31) C. E. Looney, W. D. Phillips u. E. L. Reilly, J. Amer. chem. Soc. 79, 6136(1957)

32) G. J. Karatsos u. R. Taller, J. Amer. chem. Soc. 86, 4373(1964)

32a) Vergl. auch Y. L. Chow, Angew. Chem. 79, 51(1967)

33) A. Mannschreck et al., Angew. Chem. 78, 751(1966)

34) H. J. Friedrich, unveröffentlichte Arbeiten

35) T. K. Wu u. B. P. Dailey, J. Chem. Phys. 41, 2796(1964)

36) W. W. Pandler u. H. L. Plewitt, Tetrahedron 21, 353(1965)

36a) R. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. 79, 1045(1957)

36b) H. Gasten u. M. Salzwedel, Tetrahedron 23, 173(1967)

37) H. O. Müller in Polarographie in Technique of Organic Chemistry, A. Weissberger Interscience Publishers New York 1960 Bd. 1 Teil IV S. 3155

38) vergl. 37) S. 3232

39) P. Zuman in Advances in Polarographie, Pergamon Press / New York 1960 Bd. 3 S. 812

40) vergl. 29) S. 117-135

40a) P. Schuster u. O. E. Polansky, Mh. 97, 1365(1966)

41) R. Zahradnik u. C. Parkányi, Talanta 12, 1289(1965)

42) Th. Eicher, unveröffentlichte Versuche.

43) L. Geldern, Diplomarbeit Marburg

44) vergl. E. S. Gould, Mechanismus u. Struktur in der org. Chemie, Verlag Chemie 1962 S. 562

45) H. B. Milne u. W. Kilday, J. org. Chem. 30, 64(1965)

46) M. Bergmann u. H. Fraenkel-Conrat, Journ. biol. Chem. 119, 707(1937)

47) F. Weygand u. W. Steglich, Angew. Chem. 73, 757 (1961)

48) O. Widman, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2612(1893)

49) C. J. Pedersen, J. org. Chem. 23, 255(1958)

50) K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1104 (1963)

51) S. Hünig, H. Balli et al., Angew. Chem. 74, 818(1962)

52) S. Ruhemann, J. chem. Soc. (London) 55, 242(1884)

52a) R. Huisgen et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 97, 1085(1965)

52b) H. Zollinger, Azo and Diazo Chemistry, Interscience Publishers Inc. New York 1961 S. 179/80

53) F. Vieböck u. A. Schwappach, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2818(1930)

54) W. Kniese, Dissertation Marburg 1963

55) W. M. Pearbman, J. Amer. chem. Soc. 70, 871(1948)

56) Gattermann, Die Praxis d. org. Chemikers 1961 S. 320

57) Org. Synthesis II, S. 460

58) J. Halberkann, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1833(1921)

59) F. Frederik, G. Mann u. J. A. Teltow, J. chem. Soc. 1957, 3361

60) F. L. Allen, R. E. Gewell u. H. Suschitzky, J. chem. Soc. 1960, 5259

61) A. Hempel, J. prakt. Chem. 41, 161(1890)

62) A. Lehne, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1544(1880)

63) D. F. Heath u. A. R. Mattocks, J. chem. Soc. 1961, 4226

64) S. Goldschmidt u. J. Bader, Liebigs Ann. Chem. 473, 125(1929)

65) E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 190, 126(1878)

66) J. Altschul, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1842(1892)

67) E. Fischer u. K. Landsteiner, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2552(1892)

68) Tables for Identifikation of org. Compounds, Hodgeman, Ch. D. u. a. Chemical Rubber Publishing Comp. 1960 S. 83

69) P. C. Markunas u. A. Riddik, Analytc. Chem. 23, 337 (1951)

70) Th. Wieland u. B. Heinke, Liebigs Ann. Chem. 599, 70(1956)

71) P. Nikolaus, Diplomarbeit Würzburg 1965

72) S. Hünig u. F. Brühne, Liebigs Ann. Chem. 667, 86(1963)

73) B. M. Bogoslowskii, Zhur. Obshchei-Kim. 24, 992(1954) vergl. C. A. 49, 8159b

74) G. Pulvermacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1842(1889)

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. S. Hünig, möchte ich herzlich für sein großes Wohlwollen und für wertvolle Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. R. Zahradnik danke ich für die freundliche Anleitung zur Berechnung der Alkoxy-diazeniumsalze und Nitrosamine und für viele wertvolle Diskussionen der Ergebnisse.

Herrn Dr. Th. Eicher danke ich für seine Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. E. Fahr für die Diskussion der IR-Spektren und Herrn Prof. Dr. W. Strohmeier für die freundliche Erlaubnis Radioaktivitäten am Institut für physikalische Chemie der Universität Würzburg messen zu lassen.

Herrn Dr. J. Guttenberger danke ich für die Durchführung der Messung.

Besonders danken möchte ich Herrn W. Brenninger für die Herstellung von Ausgangsprodukten und die Aufnahme einiger UV-Spektren.

Frau M. Bischoff danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

LEBENSLAUF

Am 24. April 1939 wurde ich in Alt-Ruppersdorf/Lübeck als Sohn des Bürgermeisters a. D. Wilfred Hansen und seiner Ehefrau Eva, geb. Krause, geboren.

Von 1947-1951 besuchte ich die Volksschule in Bad Schwartau, anschließend das Ostseegymnasium in Timmendorfer Strand. Dort legte ich am 10. Februar 1959 die Reifeprüfung ab.

Anschließend studierte ich an der Universität Kiel Chemie und bestand dort am 19. Januar 1962 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung.

Im Sommersemester 1962 wechselte ich zur Universität Würzburg über, wo ich am 23. April 1965 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung bestand.

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1964-1966. Im Juli 1966 heiratete ich die Chemieingenieurin Anna Löschner.

Seit Mai 1965 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Briegleb, Fahr, Grewe, Hahn, Hartmann, Hellner, Hünig, Juza, Kroebel, Kleinfeller, Lochte-Holtgreven, Martin, Mathes, Puff, Roedig, Ruchti, Scheer, Strohmeier, Thiele, Zahradnik.

VERVIELFÄLTIGUNG
Schmitt u. Meyer
Würzburg
Moltkestraße 10

VERVIELFÄLTIGUNG
Schmitt u. Meyer
Würzburg
Moltkestraße 10